

ABSORPTIONSSPEKTROSKOPISCHE UND MAGNETISCHE
UNTERSUCHUNGEN
AN
TITAN(III)-KOMPLEX-VERBINDUNGEN

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Frankfurt am Main

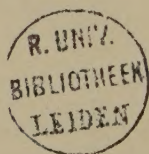
vorgelegt von
Rudolf Götze
aus Dresden

1962

Gedruckt mit Genehmigung der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main.
Dekan: Prof. Dr. Karl Egle.

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans Ludwig Schläfer
2. Gutachter: Prof. Dr. Hermann Hartmann

Tage der mündlichen Prüfung: 14. und 15. Mai 1962
Tag der Promotion: 30. Juli 1962



Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

=====

	<u>Seite</u>
I Einleitung	6
II Experimenteller Teil	8
A Geräte	8
1. Die Stickstoffapparatur	8
2. Die Glovebox	12
B Beschreibung der Verbindungen	13
1. $\text{TiCl}_3 \cdot 4$ Isopropanol	13
2. $\text{TiBr}_3 \cdot 4$ Isopropanol	20
3. $\text{TiCl}_3 \cdot 4$ sekund. Butanol	21
4. $\text{TiCl}_3 \cdot 4$ Cyclohexanol	22
5. $\text{TiCl}_3 \cdot 3$ Tetrahydrofuran	26
6. $\text{Ti}(\text{Acetylaceton})_3$	27
7. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	29
8. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$	32
9. $\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$	33
10. $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	35
11. $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ RbCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	37
12. $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	38
13. $\text{TiCl}_4 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$	39
14. - 16. Erfolgreiche Versuche	40

	<u>Seite</u>
C Magnetische Messungen	43
1. Grundlagen	43
2. Aufbau der Waage und elektrische Installation	45
3. Eichung und Füllung der Suszeptibilitätsröhrchen	45
4. Eichung des Magneten	47
5. Ausführung der Messungen	49
6. Meßergebnisse	49
7. Fehlerbetrachtung	50
D Spektralphotometrische Messungen	64
1. Absorptionsspektren der Lösungen	64
2. Remissionsspektren der Kristalle	71
E Röntgendiagramme	76
III Theoretischer Teil	79
1. Magnetismus	79
2. Spektren	84
IV Zusammenfassung	89
V Literatur	90

I EINLEITUNG

=====

In den letzten beiden Jahrzehnten hat die Forschung auf dem Gebiet der Koordinationsverbindungen große Fortschritte gemacht. Ein Grund dafür dürfte die Entwicklung der Ligandenfeldtheorie in den vergangenen 25 Jahren sein.

Vom Standpunkt dieser Theorie aus ist das Einelektronenproblem, wie es beim dreiwertigen Titan vorliegt, wegen seiner verhältnismäßig einfachen physikalischen Interpretation besonders interessant. Umso mehr überrascht es, daß gerade von Titan(III)-Koordinationsverbindungen so wenig experimentelle Daten zur Hand sind. Das mag wohl daran liegen, daß diese Stoffe wegen ihrer Sauerstoffempfindlichkeit schwierig darzustellen sind.

Es ist tatsächlich nur sehr wenig brauchbares Material, auf das man sich stützen kann. HARTMANN und SCHLÄFER [1] untersuchten das von STÄHLER [2] und POLIDORI [3] beschriebene Hexaquotitan(III)-chlorid und -sulfat und den von MEYER und MEISSNER [4] beschriebenen Cäsium-Titan-Alaun. Sie geben die Absorptionsspektren, sowie die Ergebnisse der Leitfähigkeits- und p_H -Messungen an. HARTMANN, SCHLÄFER und HANSEN [5][6] führten spektralphotometrische Messungen an wässrigen und alkoholischen Lösungen von Titantrichlorid, sowie an dem bis dahin unbekannten Titan(III)-hexaharnstoff-jodid, $[Ti(ha)_6]J_3$ [6] durch. Von der Verbindung $[Ti(Isopropanol)_6]Cl_3$ beschreiben sie die Darstellungsweise [5].

Magnetochemische Arbeiten stammen von HARTMANN, SCHLÄFER und HANSEN [6] über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $[Ti(ha)_6]J_3$, von EHRLICH und PIETZKA [7] und EHRLICH und SIEBERT [8] über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $K_3[TiF_6]$ und $TiCl_3 \cdot 2 DMF$ (DMF = Dimethylformamid), ferner von SCHLÄFER und SCHRÖDER [9] über die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus von $[Ti(NH_3)_6]Cl_3$ (vgl. auch SCHROEDER [10]). SCHLÄFER und GÖTZ [11] führten die gleichen Untersuchungen mit $Ti(CN)_3 \cdot 5 KCN$

aus, dem sie die Konstitution $K_3[Ti(CN)_6] \cdot 2 KCN$ zusprachen. GOLDING und ORGEL⁽⁺⁾ nehmen neuerdings auf Grund von Elektronenresonanzmessungen an, daß es sich dabei um einen Oktocyanokomplex der Formel $K_5[Ti(CN)_8]$ mit dodekaedrischer Symmetrie handelt.

DUTTA-KOY, CHAKRAVARTY und BOSE [12] untersuchten die Temperaturabhängigkeit des Magnetismus von Cäsium-Titan-Alaun und SUTTON [13] die magnetischen Eigenschaften von $NH_4[Ti(SCN)_4(H_2O)_2]$, $NH_4[Ti(SCN)_4]$, $TiCl_3 \cdot D \cdot H_2O$ ($D = o$ -Phenylen-bismethyl-arsin) und $TiBr_3 \cdot D \cdot H_2O$ bei Zimmertemperatur. In einer Arbeit von ANTLER und LAUBENGAYER [14] werden die magnetischen Daten bei Zimmertemperatur und das Infrarotspektrum von $TiCl_3 \cdot 2 N(CH_3)_3$ angegeben.

In der vorliegenden Arbeit werden bekannte Koordinationsverbindungen des dreiwertigen Titans, von denen magnetische und spektral-photometrische Messungen fehlen, und bisher unbekannte Titan(III)-Komplexe auf ihre magnetischen und optischen Eigenschaften hin untersucht.

Magnetische Messungen werden mit den von STÄHLER [2][15] beschriebenen Verbindungen $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ti(H_2O)_6]Br_3$, $NH_4[Ti(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, $Ti_2(C_2O_4)_3 \cdot 10 H_2O$, $TiCl_3 \cdot 2 CsCl \cdot H_2O$, $TiCl_3 \cdot 2 RbCl \cdot H_2O$ und dem von CHAKRAVARTI [16] beschriebenen Titan(III)-acetylacetonat, $Ti(ACAC)_3$ vorgenommen. Von $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ti(H_2O)_6]Br_3$, $NH_4[Ti(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ und $TiCl_3 \cdot 2 CsCl \cdot H_2O$ werden die Remissionsspektren und von $NH_4[Ti(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ und $Ti(ACAC)_3$ die Absorptionsspektren angegeben.

Neue, bisher nicht bekannte Verbindungen des dreiwertigen Titans werden durch Lösen von wasserfreiem Titantrichlorid und -bromid in Isopropylalkohol (IPA), sekundärem Butylalkohol (SBA), Cyclohexylalkohol (CHA) und Tetrahydrofuran (THF) gewonnen. Mit ihnen werden magnetische und spektralphotometrische Messungen ausgeführt.

⁺) Privatmitteilung von R.M. GOLDING an H.L. SCHLÄPER

II EXPERIMENTELLER TEIL

=====

A Geräte

1. Die Stickstoffapparatur

An das in Abb.1a dargestellte und kurz "Stickstoffapparatur" genannte Gerät werden alle Gefäße angeschlossen, in denen Reaktionen unter Inertgas stattfinden sollen oder in denen Lösungen oder feste Substanzen umgefüllt werden. Es wurde in Anlehnung an eine von SCHROEDER [10] beschriebene ähnliche Apparatur entworfen.

Die Apparatur besteht aus drei untereinander verbundenen Teilen: der Vakuumleitung a (Rohrdurchmesser 20 mm), der Stickstoffleitung b (Rohrdurchmesser 12 mm) und der Arbeitsleitung c (Rohrdurchmesser 20 mm).

Über einen Blasenähler tritt aus der Bombe Reinststickstoff in den mit hochaktivem Kupfer in Pastillenform (BASF-Katalysator) gefüllten Rongeturm, um die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Arbeitet man in wasserfreien Lösungsmitteln, so werden die Dreiweghähne 17 und 18 so eingestellt, daß das Inertgas seinen Weg über die beiden mit P_2O_5 und KOH gefüllten Trockentürme und die mit Methanol-Trockeneis-Kältemischung gekühlte Kühlfalle B nimmt. Sollen dagegen Reaktionen in wäßrigen Lösungen durchgeführt werden, kann der Stickstoff durch geeignete Einstellung der beiden Hähne 17 und 18 direkt vom Rongeturm entnommen werden.

Die Vakuumleitung a führt über die mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle A und den Zweiweghahn 1 zur Ölrotationspumpe.

An die (nicht eingezeichneten) Normschliffe (NS) 14,5 an den Hähnen 2, 3, 5, 7, 9 und 10 der Arbeitsleitung c werden die Reaktionsgefäße über PVC-Schläuche an die Stickstoffapparatur angeschlossen.

Hahn 6 der Leitung c bleibt meistens geschlossen. Ein Gasüber-

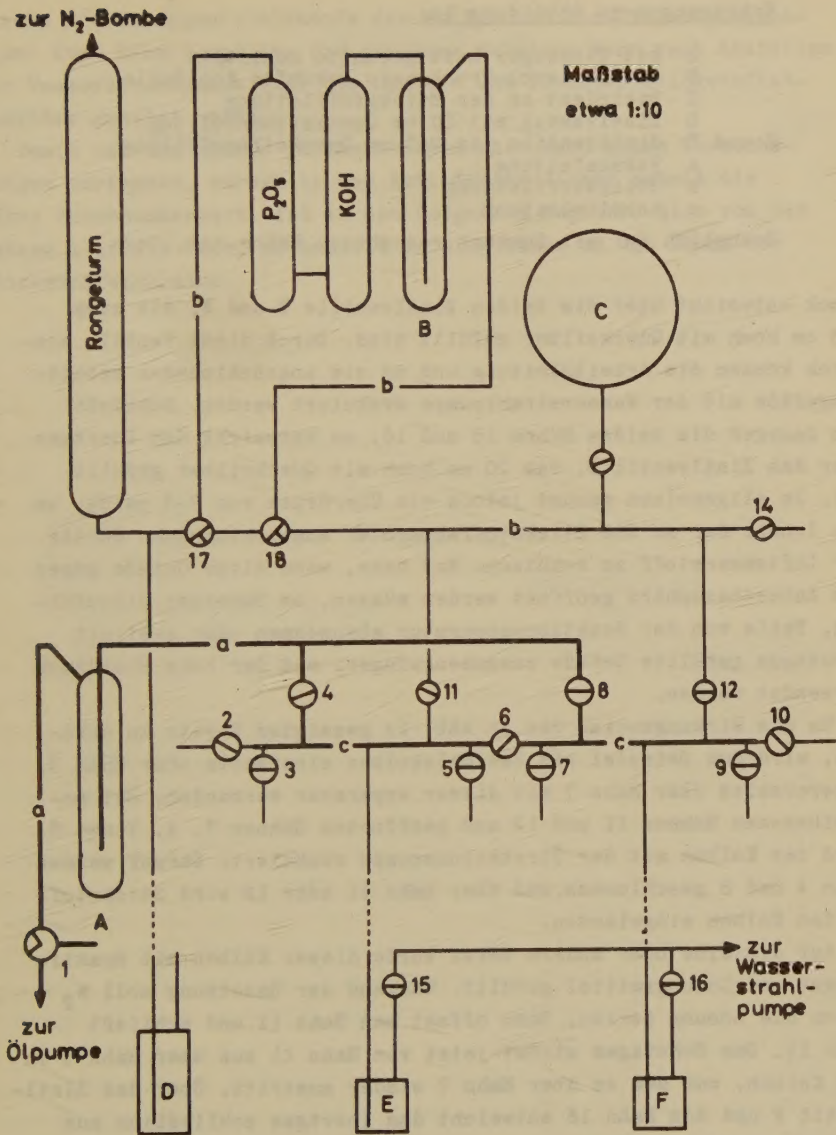


Abb.1a

Stickstoffapparat

Erklärungen zu Abbildung 1a:

- A mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle
- B mit Methanol-Trockeneis gekühlte Kühlfalle
- C Rezipient in der Stickstoffleitung
- D Zintlventil mit 20 cm Quecksilberfüllung
- E und F Zintlventile mit 2-3 cm Quecksilberfüllung
 - a Vakuumleitung
 - b Stickstoffleitung
 - c Arbeitsleitung

Bezüglich der mit Nummern versehenen Hähne vgl. Text

druck entweicht über die beiden Zintlventile E und F, die etwa 2-3 cm hoch mit Quecksilber gefüllt sind. Durch diese Ventile hindurch können die Arbeitsleitung und an sie angeschlossene Reaktionsgefäße mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert werden. Schließt man dagegen die beiden Hähne 15 und 16, so entweicht das Inertgas über das Zintlventil D, das 20 cm hoch mit Quecksilber gefüllt ist. Im allgemeinen genügt jedoch ein Überdruck von 2-3 cm Hg, um den Inhalt der an die Stickstoffapparatur angeschlossenen Geräte vor Luftsauerstoff zu schützen. Nur dann, wenn diese Gefäße gegen die Außenatmosphäre geöffnet werden müssen, um Substanz einzufüllen, Teile von der Reaktionsapparatur abzunehmen oder zwei mit Schutzgas gefüllte Gefäße zusammenzufügen, muß der hohe Überdruck verwendet werden.

Um die Wirkungsweise des in Abb. 1a gezeigten Geräts zu erklären, wird zum Beispiel ein Zweihalskolben einerseits über Hahn 3, andererseits über Hahn 7 mit dieser Apparatur verbunden. Bei geschlossenen Hähnen 11 und 12 und geöffneten Hähnen 3, 4, 7 und 8 wird der Kolben mit der Ölrotationspumpe evakuiert. Darauf werden Hahn 4 und 8 geschlossen, und über Hahn 11 oder 12 wird Stickstoff in den Kolben eingelassen.

Auf die eine oder andere Weise wurde dieser Kolben mit Reaktionsgut und Lösungsmittel gefüllt. Während der Umsetzung soll N_2 durch die Lösung perlen. Dazu öffnet man Hahn 11 und schließt Hahn 15. Das Schutzgas strömt jetzt von Hahn 11 aus über Hahn 3 in den Kolben, aus dem es über Hahn 7 wieder austritt. Über das Zintlventil F und den Hahn 16 entweicht das Inertgas schließlich aus der Stickstoffapparatur.

Nach beendeter Reaktion soll das Lösungsmittel mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen werden. Dazu werden Hahn 3 und 11 geschlossen. Hahn 15 bleibt ebenfalls zu. Bei Einschalten der Pumpe ver-

lassen die Lösungsmitteldämpfe den Kolben und die Stickstoffapparat-
ratur über Hahn 7 und 16. Die trockene Substanz kann nach Abstellen
der Wasserstrahlpumpe über die Hähne 7 und 12 unter Stickstoffat-
mosphäre gesetzt werden.

Damit bei den später folgenden Beschreibungen keine Verwech-
slungen vorkommen, werden in den Abbildungen dieser Arbeit die
Hähne durchnummeriert. Ist in den folgenden Kapiteln also von den
Hähnen 1-18 die Rede, so handelt es sich immer um die Hähne der
Stickstoffapparatur

2. Die Glovebox

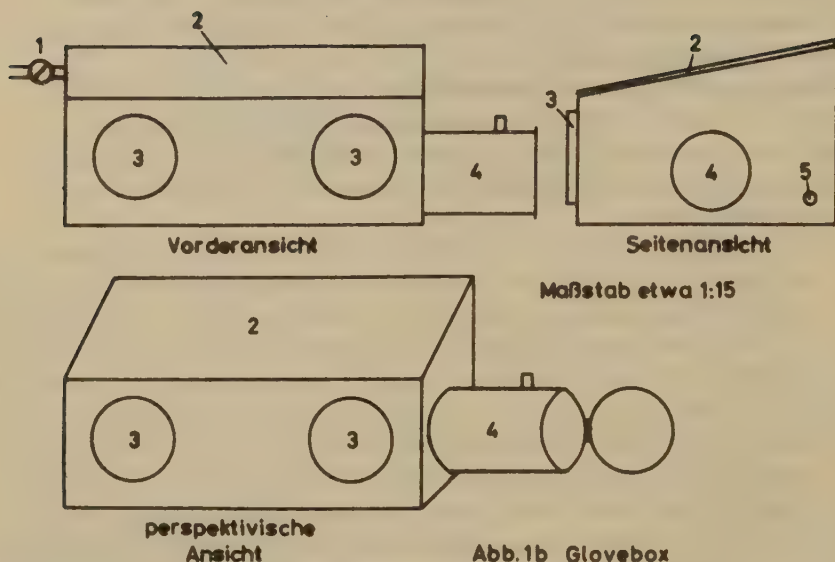


Abb.1b Glovebox

Erklärungen zu Abbildung 1b:

- 1 Stickstoffeinlaß
- 2 Plexiglasplatte (10 mm stark)
- 3 Durchführungen für Neopren-Handschuhe
- 4 Schleuse, aus Messingrohr gefertigt, mit Stutzen zum Anschluß an die Stickstoffapparatur zum Evakuieren und Füllen mit N_2
- 5 Stickstoffauslaß

Alles Wesentliche über die aus verschweißten Stahlblechen gefertigte Glovebox kann aus der Abbildung entnommen werden. In ihrem Inneren wird eine große Schale mit einem kräftig wirkenden Trockenmittel (P_2O_5) aufgestellt. Während des Arbeitens muß durch den Kasten dauernd Stickstoff (reinst) strömen, der einer Bombe entnommen wird, die über einen Druckschlauch direkt an den Stickstoffeinlaß (1) angeschlossen wird.

Diese verhältnismäßig einfache Anordnung gewährleistet einen sehr guten Schutz für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Stoffe. Selbst eine so hygroskopische Verbindung wie Titan(III)-hexaaquochlorid war noch nach zwei Tagen äußerlich völlig unverändert.

B Beschreibung der Verbindungen

1. $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$

a) Darstellung

Die Universalapparatur zur Darstellung luftempfindlicher Substanzen, Abb. 2, die in Anlehnung an die ULICHsche Apparatur [17] konstruiert wurde, und die Apparatur zum Reinigen von Lösungsmitteln, Abb. 3, werden in der aus den Abbildungen ersichtlichen Weise zusammengesetzt, miteinander verbunden und an die Stickstoffapparatur angeschlossen. Nach Öffnen aller Hähne, die zu den Apparaturen der Abb. 2 und 3 gehören, wird mehrere Male mit Stickstoff gespült. Nach Schließen der Hähne 16, 19, 20, 23 und 24 füllt man den 500 ml fassenden Zweihalskolben C in Abb. 3 durch den NS 14,5 (a) zur Hälfte mit Isopropanol, gibt etwa 10 g wasserfreies Titantrichlorid (BAYER, Leverkusen) dazu und verschließt ihn wieder. Durch die beiden Apparaturen läßt man dann bei geöffneten Hähnen 19, 21 und 24 von Hahn 24 aus Stickstoff strömen, während gleichzeitig der Kolbeninhalt unter Rückfluß zum Sieden erhitzt wird. Nach etwa einer Stunde ist die beim Füllen in den Kolben geratene Luft vollständig verdrängt, so daß der Stickstoffstrom abgestellt werden kann. Das Lösungsmittel läßt man bei geöffneten Hähnen 16 und 20 und geschlossenen Hähnen 19 und 24 unter seinem eigenen Dampfdruck weitersieden.

Inzwischen wird die Universalapparatur (Abb. 2) durch den freigebliebenen NS 14,5 unter stark strömendem Inertgas mit ca. 4 g wasserfreiem Titantrichlorid (BAYER, Leverkusen) gefüllt, mit der Ölrotationspumpe evakuiert und Kolben A in ein Methanol-Trockeneis-Kältebad eingetaucht. Hat man das Heizbad von Kolben C (Abb. 3) entfernt und das Kühlwasser aus dem Kühler herausgeblasen, wird Hahn 20 geschlossen und Hahn 19 geöffnet. Die in Kolben C befindliche Lösung neigt sehr zum Schäumen. Hahn 19 muß daher vorsichtig geöffnet werden.

In den Kolben A (Abb. 2) wird Isopropanol kondensiert, bis er zu etwa $\frac{2}{3}$ gefüllt ist, die Hähne 15 und 19 werden geschlossen

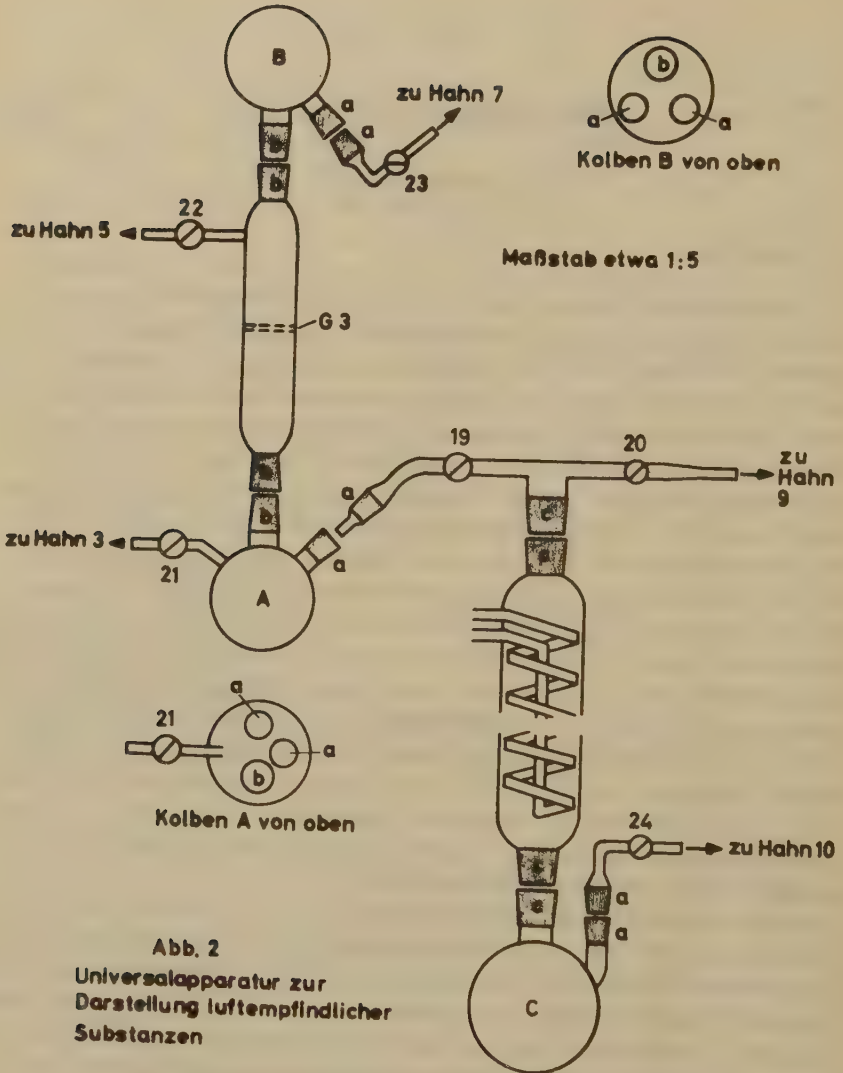


Abb. 2

Universalapparatur zur
Darstellung luftempfindlicher
Substanzen

Abb. 3

Reinigungsapparatur für
Lösungsmittel

Erklärungen zu den Abbildungen 2 und 3:

- A Dreihals-Rundkolben, 250 ml oder 100 ml Inhalt, mit N_2 -Zuleitg.
- B Dreihals-Rundkolben, 250 ml oder 100 ml Inhalt
- C Zweihals-Rundkolben, 500 ml Inhalt

G3 Frittenrohr mit G3-Fritte

- a Normschliff 14,5
- b Normschliff 19
- c Normschliff 29

Bezüglich der mit Nummern versehenen Hähne vgl. Text

und die beiden Apparaturen unter dem hohen Stickstoffüberdruck des Zintlventils D getrennt. Anschließend wird Kolben A mit einem NS-14,5-Stopfen schnell verschlossen.

Das Reaktionsgemisch in der Universalapparatur erwärmt man etwa 2 Stunden auf einem Wasserbad von ca. 60-70° und rührt während dieser Zeit mit einem Magnetrührer. Sehr bald bilden sich am Boden des Kolbens kornblumenblaue Kristalle. Die überstehende Lösung färbt sich dunkelviolett.

Um die flüssige Phase von nicht gelöstem Umsetzungsprodukt und etwa vorhandenem, unlöslichem Titandioxydhydrat zu befreien, wird die ganze Apparatur um 180° gedreht und die Lösung mit Stickstoff durch die Jenaer Glasfritte (G 3) in den Kolben B gedrückt. Hier überläßt man sie mehrere Stunden sich selbst, bis sie sich vollständig abgekühlt hat.

Die ausgefallenen Kristalle von $TiCl_3 \cdot 4 IPA$ werden mit der überstehenden Lösung kräftig durchgeschüttelt, die Apparatur schnell um 180° gedreht und das Reaktionsprodukt durch Stickstoffüberdruck abfiltriert. Durch ein heißes Wasserbad bringt man den Inhalt von Kolben A bei geschlossenem Hahn 21 zum Sieden. Wenn die auf der Fritte liegenden Kristalle vollständig mit dem Kondensat bedeckt sind, entfernt man das Wasserbad, öffnet Hahn 21 und drückt das Lösungsmittel mit N_2 wieder in den Kolben A zurück. Durch Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe werden die Kristalle weitgehend von anhaftendem Isopropanol befreit.

Hat man die Apparatur erneut mit Stickstoff gefüllt, öffnet man die Hähne 5 und 22, schließt die Hähne 3, 7, 12, 15, 21 und 23 und nimmt die Kolben A und B unter dem Druck des Zintlventils D (Abb. 1a) nacheinander ab. Das Frittenrohr wird mit der Ölrotationspumpe evakuiert, bis die auf der Fritte liegenden Kristalle vollständig trocken sind.

Umfüllen der Kristalle:

Auf das in Abb. 4 gezeigte Aufbewahrungsgefäß A mit dem NS 19 (b) wird ein Schliffzwischenstück NS-19-Kern auf NS-19-Kern aufgesetzt, die offene Seite mit einer Schliffkappe verschlossen und durch mehrmaliges Spülen mit Stickstoff sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht. Anschließend werden das Frittenrohr der Universalapparatur und das Aufbewahrungsgefäß unter den hohen Inertgasdruck des Zintlventils D (Abb. 1a) gesetzt und sehr rasch zusammengefügt. Die Substanz kippt man in das Aufbewahrungsgefäß hinüber, nimmt das Frittenrohr mit dem Schliffzwischenstück ab und verschließt A.

Mit Hilfe des Zwischenstücks B und der Glasspinne C (Abb. 4) füllt man das Reaktionsprodukt in die dünnwandigen Glaskirschen D und die Glasampullen E (Abb. 4) ab. Die Glasspinne C besitzt einen kreisförmigen Durchmesser und hat als "Beine" acht Glasrohre, von denen fünf in der seitlichen Ansicht der Abb. 4 zu sehen sind. Der Durchmesser dieser Glasrohre ist so bemessen, daß sie in die Ansatzrohre der Glaskirschen und -ampullen hineingeschoben werden können. Der Luftabschluß erfolgt durch kurze Schlauchstücke, die vorher über das Ende der Ansatzrohre der Glaskirschen und -ampullen gezogen werden. Hat man auch noch das Zwischenstück B mit der Glasspinne in der in Abb. 4 angedeuteten Weise verbunden und den NS 19 (b) mit einer Schliffkappe verschlossen, wird das Gerät mehrere Male mit Stickstoff gespült und anschließend unter strömendem N_2 mit dem Aufbewahrungsgefäß A verbunden.

Durch Neigen, Schütteln und vorsichtiges Schlagen der Apparatur mit einem kurzen Stück Vakuumschlauch läßt sich die Substanz leicht in die Glaskirschen und -ampullen überführen. Sind alle Glaskirschen und -ampullen gefüllt, so zieht man sie fast vollständig von den Ansatzrohren der Glasspinne herunter - aber nur soweit, daß noch ein Abschluß gegen die Außenatmosphäre besteht - und schmilzt sie unter Stickstoff ab.

Der Inhalt der Glaskirschen wird der chemischen Analyse zugeführt, der der Glasampullen dient zum Füllen der Suszeptibilitätsröhrchen für die magnetischen Messungen (vgl. Kap. II-C-3), zum Bereiten der Lösungen für die Absorptionsspektren (vgl. Kap. II-D-1) und zum Füllen der Remissionsschalen (vgl. Kap. II-D-2).

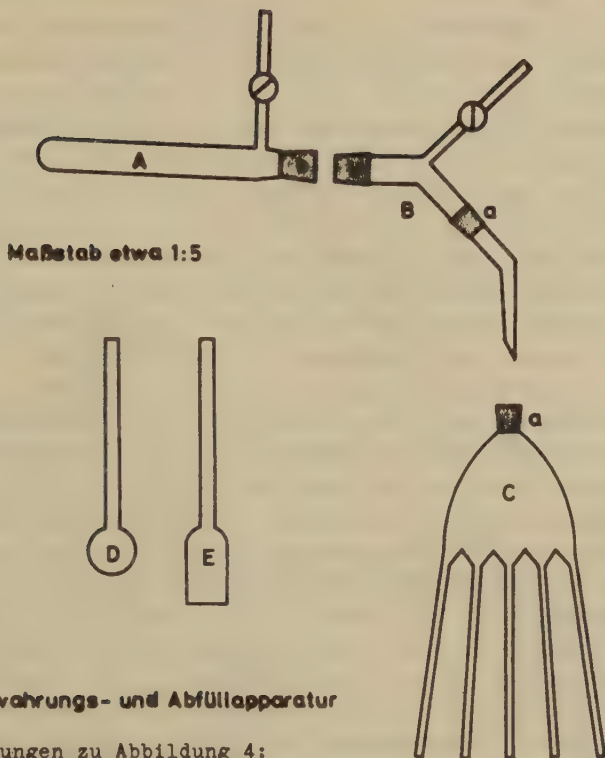


Abb. 4

Aufbewahrungs- und Abfüllapparatur

Erklärungen zu Abbildung 4:

- | | |
|--|--------------------|
| A Aufbewahrungsgefäß | a Normschliff 14,5 |
| B Zwischenstück mit Hahn | b Normschliff 19 |
| C Glasspinne | |
| D dünnwandige Glaskirschen für die chem. Analysen | |
| E Glasampullen zur Aufbewahrung der Substanz für verschiedene Zwecke (vgl. Text) | |

b) Eigenschaften

Die bei der Umsetzung erhaltenen kornblumenblauen Kristalle sind in kaltem Isopropanol mit hellblauer Farbe mäßig löslich. Erwärmt man diese Lösung, so entwickelt sich sehr bald HCl. Gleichzeitig verändert sich ihre Farbe nach Violett (Solvolyse). Die bei der Darstellung beobachtete violette Farbe der Lösung rührt also von einer teilweisen Solvolyse her.

Die Verbindung ist in Tetrahydrofuran, Aceton, Methanol und

Äthanol mit roter Farbe löslich. In Äther löst sie sich sehr langsam mit der gleichen Farbe auf. Beim Einengen des Lösungsmittels kristallisiert sie wieder unverändert aus, wie durch Analysen nachgewiesen wurde.

In nicht-polaren Lösungsmitteln wie Petroläther, Benzol und Xylol ist $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$ unlöslich.

An der Luft setzt sich die Substanz mit der Feuchtigkeit der Atmosphäre sehr bald zu $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ um, und ist nach einiger Zeit unter Entfärbung zu Titandioxydhydrat oxydiert.

Von nicht-oxydierenden Säuren wie Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure bleibt der Komplex kurze Zeit unbeeinflusst. Erst nachdem er sich zu der Hexaquoverbindung umgesetzt hat, löst er sich mit deren charakteristischer Farbe auf. Verdünnte und konzentrierte Salpetersäure oxydieren das Produkt zur Valenzstufe IV auf.

Im Gegensatz zu dem von HARTMANN, SCHLÄFER und HANSEN [5] beschriebenen $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{ IPA}$ ist diese Verbindung unter Inertgas aufbewahrt unbegrenzt haltbar. Eigentlich war mit der oben beschriebenen Darstellungsweise nicht beabsichtigt worden, eine neue Isopropanolverbindung des Titantrichlorids herzustellen, sondern jenen Hexaalkoholatokomplex. Es ist jedoch leicht denkbar, daß HARTMANN und Mitarb. [5] gar kein $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{ IPA}$, sondern ein unvollständig getrocknetes $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$ in der Hand hatten, da sie lediglich Kieselgel zum Trocknen der Kristalle verwendeten. Hier wurden statt dessen die Kristalle durch scharfes Abpumpen mit der Ölrotationspumpe sorgfältig von anhaftendem Lösungsmittel befreit (s.o.).

c) Analysen

ca) Bestimmung des Gesamt Titans

Die Glaskirsche mit der Analysenprobe wird unter 4n-Schwefelsäure mit einem dicken Glasstab zerdrückt, die Lösung filtriert und unter Eiskühlung mit einer 6 Nigen Kupferronlösung versetzt. Nach der Filtration versacht man den trockenen Niederschlag samt Filterpapier und verglüht ihn im Tiegelofen bei 1000° zu TiO_2 (vgl. HANSEN [18], SCHROEDER [10] und GÖTZ [19]).

cb) Bestimmung des Titan-Reduktionswertes

Sie erfolgt in der üblichen Weise cerimetrisch mit Ferroin als Indikator.

cc) Bestimmung des Chloridgehaltes

Diese Bestimmung wurde in ganz schwach salpetersaurer Lösung potentiometrisch mit einer n/10-Silbernitratlösung durchgeführt. Vor der Titration muß die mit HNO_3 versetzte Lösung so lange stehen, bis die Oxydation der Titan(III)-Ionen vollständig ist. Das dreiwertige Titan würde sonst bei der Analyse stören, denn Ti^{3+} reduziert AgNO_3 zu Ag.

cd) C-H-Bestimmung

Die Substanz wurde dazu einer normalen Mikrobestimmung durch Verbrennung unterworfen. Die Analysen wurden vom analytischen Laboratorium der Farbwerke Höchst AG. ausgeführt.

ce) Bestimmung des Isopropanolgehaltes

Der Gehalt an Isopropanol wurde aus den Restprozenten errechnet.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse			Mwt.	Einzelergebnisse			Mwt.	
Ti(ges.)	12,2	12,2	12,1	12,2	12,2	12,0	12,1	12,1	12,14
Ti^{3+}	12,4	12,3	12,3	12,3	12,5	12,4		12,4	
Cl	27,5	26,8	26,9	26,8	26,7	26,9		26,8	26,95
IPA				61,0				61,1	60,91
C	33,7	33,9 ⁽⁺⁾							36,52
H	8,0	8,3							8,17

⁺) Wie die Analysenergebnisse zeigen, stimmen die gefundenen Werte mit den berechneten gut überein. Eine Ausnahme bildet der Kohlenstoffwert. Diese Beobachtung machten auch HARTMANN und SCHLÄFER [20] an $[\text{V}(\text{Methanol})_6]\text{Cl}_3$ und $[\text{V}(\text{Äthanol})_6]\text{Cl}_3$ und HARTMANN, SCHLÄFER und HANSEN [5] an $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{ IPA}$. Als Grund wird von ihnen die mögliche Bildung von Vanadium- und Titancarbid angegeben. Das gleiche gilt auch für alle anderen Komplexe, von denen C-Bestimmungen gemacht wurden. Bei ihnen sind die Abweichungen zum Teil noch erheblich größer.

2. $\text{TiBr}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$

a) Darstellung

Das als Ausgangsprodukt verwendete wasserfreie Titantribromid wurde nach der von HARTMANN, SCHLÄFER und HANSEN [5] verfeinerten Anordnung zur Darstellung von wasserfreiem Titantrichlorid von KLEMM und KROSE [21] durch Reduktion von wasserfreiem Titan-tetrabromid mit Wasserstoff hergestellt (vgl. auch YOUNG und SCHUMB [22] und SCHUMB und SUNDSTRÖM [23]).

Wasserfreies Titan-tetrabromid konnte nach SCHLÄFER und SCHMIDTKE [24] aus den Elementen gewonnen werden.

2 g wasserfreies Titantribromid gibt man in die mit Stickstoff gefüllte Universalapparatur und verfährt in der gleichen Weise wie bei der Darstellung von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$. Da das Bromid in Isopropanol wesentlich leichter löslich ist als das Chlorid, genügt es, mit der Hälfte der dort beschriebenen Lösungsmittelmenge zu arbeiten (vgl. Kap. II-B-1a). Die über den hellgrünen Kristallen stehende Flüssigkeit ist dunkelrot gefärbt.

b) Eigenschaften

In ihrem Verhalten ähneln die hellgrünen $\text{TiBr}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$ -Kristalle weitgehend dem $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$.

Sie gehen durch die Luftfeuchtigkeit rasch in das rötlich gefärbte $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ über und werden durch den Luftsauerstoff schließlich zu $\text{TiO}_2 \cdot \text{aq}$ oxydiert.

Auch im Verhalten gegenüber Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Aceton, Methanol, Äthanol und Äther gleicht diese Verbindung dem Chlorid.

In nicht-oxydierenden Säuren löst sich $\text{TiBr}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$ sehr rasch unter Zersetzung und Bildung des $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions. Verdünnte und konzentrierte Salpetersäure oxydiert die Substanz zu Titan(IV).

c) Analysen

Bezüglich der Analysenmethoden vgl. Kap. II-B-1c.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse			Mwt.	Einzelergebnisse			Mwt.	
Ti(ges.)	9,5	9,5	9,4	9,5	9,2	9,2	9,2	9,2	9,07
Ti ³⁺	9,1	9,1	9,0	9,1	9,0	8,8	8,6	8,8	
Br	44,4	44,7	44,6	44,6	45,5	45,8	45,6	45,6	45,40
IPA				45,9				45,2	45,52
C	24,7	24,4 ⁽⁺⁾							27,30
H	6,2	5,9							6,11

3. TiCl₃·4 SBA

a) Darstellung

Nach der für die Darstellung von TiCl₃·4 IPA (vgl. Kap. II-B-1a) beschriebenen Methode wird wasserfreies Titantrichlorid mit sekundärem Butanol umgesetzt. Wegen der größeren Löslichkeit des Komplexes in diesem Alkohol geht man von etwa 8-12 g TiCl₃ aus.

b) Eigenschaften

Die Verbindung besteht aus kornblumenblauen Kristallen, die in kaltem, wasserfreiem sekundären Butanol mit blauer Farbe löslich sind. Sie lösen sich in Methanol, Äthanol, Tetrahydrofuran und Äther mit roter, in Benzol mit grüner Farbe auf. Das Verhalten in Äther gleicht vollkommen dem des TiCl₃·4 IPA (vgl. Kap. II-B-1b). Auch TiCl₃·4 SBA geht wahrscheinlich unter Bildung eines gemischten Komplexes mit sekundärem Butylalkohol und Äther in der inneren Sphäre in Lösung und kristallisiert beim Einengen des Äthers wieder unverändert aus.

An feuchter Luft und in nicht-oxydierenden und oxydierenden Säuren reagiert diese Verbindung wie TiCl₃·4 IPA (vgl. Kap. II-B-1b).

⁺) Vgl. Fußnote auf Seite 14

c) Analysen

Bezüglich der Analysenmethoden vgl. Kap. II-B-1c.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse			Mwt.	Einzelergebnisse			Mwt.	
Ti(ges.)	10,6	10,4	10,6	10,5	11,0	11,2	10,8	11,0	10,63
Ti ³⁺	10,6	10,5	10,6	10,5	10,9	11,0	11,0	11,0	
Cl	23,0	23,5	23,1	23,5	23,0	23,8	23,1	23,7	23,60
SBA				66,0				65,3	65,77
C	35,1	35,3 ⁽⁺⁾							42,63
H	8,2	8,3							8,94

4. TiCl₃·4 CHA

a) Darstellung

Wegen seiner geringen Löslichkeit auch in warmem Cyclohexanol läßt sich dieser Komplex nicht auf die gleiche Weise darstellen wie der des Isopropanols und des sekundären Butanols. Aus siedendem Cyclohexanol kann die Verbindung ebenfalls nicht gewonnen werden, da hierbei eine vollständige Solvolyse eintritt.

Im Laufe der Vorproben stellte sich heraus, daß sich die Substanz wahrscheinlich gegenüber Äther in der gleichen Weise verhält, wie die übrigen Alkoholkomplexe. Auf Grund dieser Eigenschaft war es dann möglich, TiCl₃·4 CHA durch Extraktion mit Äther in reiner Form zu gewinnen.

Die in Abb. 5b gezeigte Apparatur wird in der angegebenen Weise zusammengesetzt und mit Stickstoff gefüllt. Nach dem Einfüllen von ca. 10 g wasserfreiem Titantrichlorid kondensiert man aus der in Abb. 3 gezeigten Reinigungsapparatur für Lösungsmittel im Vakuum etwa 30 ml Cyclohexanol und aus einer zweiten, gleichen Apparatur 150 ml Äther auf das Ausgangsprodukt.

Das Cyclohexanol wurde durch zweistündiges Kochen mit

⁺) Vgl. Fußnote auf Seite 14

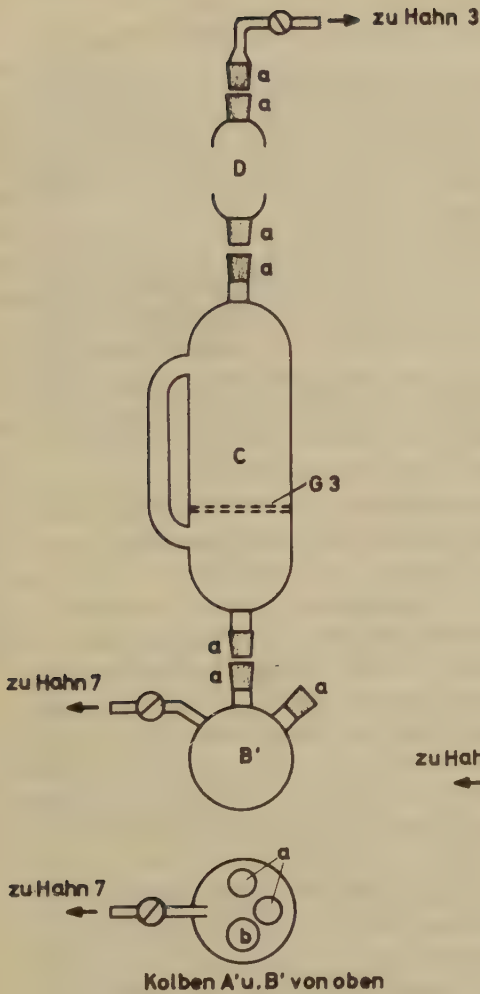


Abb. 5a

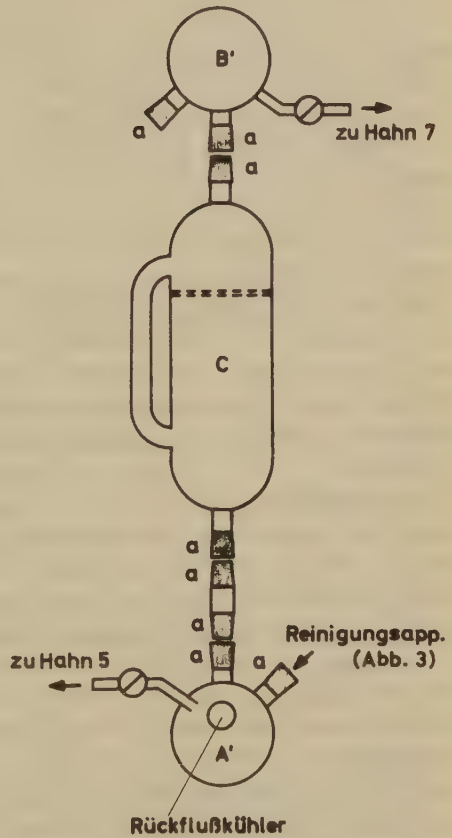


Abb. 5b

Extraktionsapparatur

Erklärungen zu Abbildung 5:

- | | |
|-----------|------------------------------------|
| A' und B' | Dreihals-Rundkolben, 250 ml Inhalt |
| C | Extraktionsgefäß mit Fritte (G 3) |
| a | Normschliff 14,5 |
| b | Normschliff 19 |

wasserfreiem Titantrichlorid unter Rückfluß und der Äther durch vierstündiges Kochen mit der gleichen Verbindung und ca. 50 ml Cyclohexanol sauerstoff- und wasserfrei gemacht.

Unter Stickstoffdruck wird das Reaktionsgemisch etwa 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Schon nach kurzer Zeit kann man beobachten, wie sich das am Boden des Kolbens liegende, fast schwarze $TiCl_3$ zu einer anderen, hellblau gefärbten Verbindung umsetzt. Die darüberstehende Lösung zeigt eine dunkelrote Farbe.

Nachdem sich das Reaktionsgemisch abgekühlt hat, dreht man die ganze Apparatur vorsichtig um 180° , wobei man darauf achten muß, möglichst alle Substanz auf die Fritte des Extraktionsgefäßes C (Abb. 5) zu bekommen. Den Kolben A' tauscht man dann unter strömendem Stickstoff gegen den mit Inertgas gefüllten Dimrothkühler D aus (vgl. Abb. 5a). Den Äther in Kolben B' erhitzt man nun so lange unter Rückfluß, bis er alle Substanz von der Fritte heruntergelöst hat. Ist der Inhalt von Kolben B' vollständig abgekühlt, wird das Extraktionsgefäß mit dem Rückflußkühler unter Stickstoffdruck abgenommen und der NS 14,5 schnell mit einem Schliffstopfen verschlossen.

Inzwischen hat man die Universalapparatur (Abb. 2), jedoch ohne den in der Abbildung gezeigten Kolben B, zusammengesetzt und mit Stickstoff gefüllt. Unter strömendem N_2 werden diese Apparatur und der Kolben B' so zusammengefügt, daß das Gerät wie eine auf den Kopf gestellte Apparatur von Abb. 2 aussieht.

Nachdem man den Kolbeninhalt kräftig durchgeschüttelt hat, dreht man die Apparatur um 180° , wobei der gesamte, in Kolben B' befindliche Niederschlag auf die Fritte kommen soll. Die Lösung wird mit Stickstoff in den Kolben A gedrückt. Dort wird sie durch ein Wasserbad zum Sieden erhitzt, bis das auf der Fritte liegende Reaktionsprodukt völlig mit Äther bedeckt ist. Das Kondensat wird anschließend sofort wieder mit Stickstoff zurück in den Kolben A gedrückt. Auf diese Weise muß die Substanz mehrere Male gewaschen werden, um den an den sehr feinen Kristallen haftenden Alkohol zu entfernen.

Das Trocknen und Abfüllen erfolgt in der bei der Darstellung von $TiCl_3 \cdot 4 IPA$ beschriebenen Weise (vgl. Kap. II-B-1a).

b) Eigenschaften

$\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{CHA}$ ähnelt den anderen Alkoholkomplexen, vor allem dem des sekundären Butylalkohols weitgehend. Es ist allerdings längst nicht so empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff wie diese. An der Luft bleiben die hellblauen, fast weißen, sehr feinen Kristallnadelchen lange Zeit äußerlich unverändert und gehen dann sofort in das Oxydationsprodukt über. Selbst in einer wäßrigen Säurelösung bleiben sie lange Zeit unverändert. Das große Cyclohexanolmolekül scheint dabei das Zentralion vor Einwirkungen von außen weitgehend zu schützen. Auch dürfte der Umstand, daß Cyclohexanol in Wasser nur sehr wenig löslich ist, eine gewisse Rolle spielen.

In seinem Verhalten gegenüber organischen Solventien gleicht der Komplex vollkommen dem $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{SBA}$ (vgl. Kap. II-B-3b).

c) Analysen

Die Analysenmethoden sind im wesentlichen die gleichen wie bei den oben beschriebenen Verbindungen (vgl. Kap. II-B-1c).

Um den Lösungsvorgang für die Chloridbestimmung zu beschleunigen, gibt man dem salpetersäurehaltigen Wasser ein Netzmittel (z.B. Cetylsulfonat) bei.

Wegen der geringen Löslichkeit des Komplexes in verdünnten Säuren, mußte auf die Bestimmung des Reduktionswertes verzichtet werden.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse				Einzelergebnisse				
				Mwt.				Mwt.	
Ti(ges.)	9,4	9,3	9,4	9,4	9,0	9,1	9,1	9,1	8,63
Cl	19,6	19,5	19,4	19,5	19,2	19,4	19,4	19,4	19,17
CHA				71,1				71,5	72,20
C	45,9	45,9 ⁽⁺⁾							51,94
H	8,3	8,0							8,72

⁺) Vgl. Fußnote auf Seite 14

5. $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$

a) Darstellung

Nach der Methode, nach der KURRAS [25] das Tetrahydrofuranat des dreiwertigen Vanadiums, $\text{VCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$, und HERWIG und ZEISS [26] das des dreiwertigen Chroms, $\text{CrCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$, herstellten, gelang es, das Tetrahydrofuranat des dreiwertigen Titans zu erhalten.

10-15 g wasserfreies Titantrichlorid werden mit einer Spur Zinkpulver auf die Fritte des Extraktionsgefäßes der Extraktionsapparatur gebracht (Abb. 5a). Anschließend kondensiert man 150 - 200 ml mit TiCl_3 gereinigtes Tetrahydrofuran in Kolben B' und erhitzt unter Rückfluß zum Sieden. Im Laufe von etwa zwei Tagen löst sich alles Ausgangsprodukt von der Fritte. Am Boden des Kolbens sammelt sich der größte Teil des Reaktionsproduktes in Form von hellblauen Kristallnadelchen, die auf die gleiche Weise wie die $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ CHA}$ -Kristalle isoliert, gewaschen und getrocknet werden (vgl. Kap. II-B-4a).

b) Eigenschaften

Die hellblauen, schwach grünlich schimmernden Nadelchen lösen sich in sauerstoff- und wasserfreiem Tetrahydrofuran mit blauer, in Methanol und Äthanol mit roter Farbe auf. An feuchter Luft färbt sich die Verbindung zuerst dunkelbraun und geht nach kurzer Zeit in $\text{TiO}_2 \cdot aq$ über. Sie ist in HCl und verd. H_2SO_4 unter Zersetzung gut löslich. HNO_3 oxydiert zu Titan(IV).

c) Analysen

Bezüglich der Analysenmethoden vgl. Kap. II-B-1c.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz			2. Ansatz			ber.
	Einzelresultate		Mwt.	Einzelresultate		Mwt.	
Ti (ges.)	13,6	13,4	13,5	13,2	13,0	13,0	12,92
Ti^{3+}	13,3	13,3	13,3	12,8	12,8	12,6	12,7
Cl	28,6	28,4	28,5	28,3	28,3	28,4	28,71
THF			58,0			58,7	58,36
C	28,1 (Mwt. aus 2 Bestimmungen) (+)						38,89
H	5,7 (Mwt. aus 2 Bestimmungen)						6,53

+) Vgl. Fußnote auf Seite 14

6. $\text{Ti}(\text{ACAC})_3$

a) Darstellung

CHAKRAVARTI [16] stellte diese Verbindung her, indem er in eine benzolische Aufschlammung von wasserfreiem Titantrichlorid absolut wasserfreies Ammoniak einleitete. Diese Art der Synthese ist recht mühsam, da man peinlich auf Ausschluß nicht nur von Luft, sondern auch von Feuchtigkeit achten muß. Stellt man aber diese an sich gegen Wasser unempfindliche Verbindung von vornherein in wäßriger Lösung her, kann man sich die Arbeit wesentlich vereinfachen.

Die Universalapparatur (Abb. 2) muß zu diesem Zweck etwas abgeändert werden. Die Verbindung zwischen Kolben B und Frittenrohr (G 3) wird nicht direkt hergestellt, sondern durch ein kurzes Kniestück, das einerseits einen NS-19-Kern und andererseits eine NS-19-Hülse trägt. Auf den einen NS 14,5 des Kolbens A kommt ein Dimrothkühler. Die ganze Apparatur stellt man mit einer Neigung von 45° zur Tischebene auf. Kolben B wird zu etwa $1/3$ mit einer heißen Lösung von ungefähr 100 g Ammoniumacetat in Wasser gefüllt. In Kolben A gibt man eine Mischung von 100 ml Wasser und 25 ml Acetylaceton, die anschließend 15 Stunden unter Rückfluß gekocht wird, während Stickstoff durch die Apparatur strömt.

Nach dem Erkalten der Mischung in Kolben A nimmt man den Kühler unter strömendem Inertgas ab und füllt 8 g wasserfreies Titantrichlorid oder die entsprechende Menge Hexahydrat (Darstellung vgl. Kap. II-B-7a) ein und vermischt gut. Bei Verwendung des wasserfreien Chlorids muß der Kolben von außen mit Eiswasser gut gekühlt werden. Es bildet sich sofort eine blutrote Lösung, die unter dauerndem Schütteln durch die Fritte langsam in die in Kolben B befindliche Ammoniumacetatlösung gegossen wird. Das Reaktionsprodukt, $\text{Ti}(\text{ACAC})_3$, fällt sofort in Form von dunkelblauen, fast schwarzen, sehr feinen Kristallnadelchen aus. Durch abermaliges Drehen der Apparatur werden diese vollständig auf die Fritte gebracht und von der Lösung - deren pH -Wert etwa 4 beträgt - abfiltriert. Nach Entfernen der beiden Kolben A und B trocknet man die Kristalle durch Abpumpen mit der Ölrotationspumpe.

Die trockene Substanz wird einmal aus sauerstofffreiem Methanol umkristallisiert. Ein sauberer, mit Stickstoff gefüllter, 100 ml fassender Kolben B wird an das Frittenrohr unter strömendem Inert-

gas angesetzt, die Apparatur um 180° gedreht und die Kristalle durch leichtes Klopfen an der Gefäßwand vollständig in den Kolben gebracht. Das Frittenrohr wird unter strömendem N_2 von Kolben B getrennt. An seine Stelle kommt ein sauberes, mit Stickstoff gefülltes Frittenrohr mit einem 100 ml fassenden Rundkolben A. In Kolben B kondensiert man wenig sauerstoffreies Methanol (20-30 ml), löst das Reaktionsprodukt durch Erhitzen des Alkohols vollständig und filtriert die Lösung schnell in Kolben A. Beim Abkühlen fallen sehr grobe, würfelförmige, schwarz-blaue Kristalle aus. Nachdem die Lösung vollständig erkaltet ist, werden sie durch Drehen der Apparatur um 180° abfiltriert und einmal in der bei $TiCl_3 \cdot 4 IPA$ (vgl. Kap. II-B-1a) beschriebenen Weise mit wenig Methanol gewaschen. Zum Trocknen pumpt man einige Stunden mit der Ölrotationspumpe ab.

Aus der Mutterlauge läßt sich durch Zugabe von sauerstofffreiem Wasser eine weitere Fraktion des Komplexes in Form feiner Nadelchen gewinnen.

Da das gelbgefärbte Oxydationsprodukt (s.u.) in Methanol sehr leicht löslich ist, läßt sich auch teilweise oxydierte Substanz durch ein- oder zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Methanol wieder reinigen.

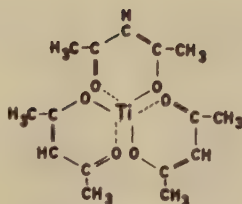
b) Eigenschaften

Die dunkelblauen, fast schwarzen, je nach Darstellungsverfahren groben Würfel oder feinen Nadelchen sind gegen Sauerstoff, der sie nach CHAKRAVARTI [16] zu dem gelb gefärbten $TiO(ACAC)_2$ oxydiert, sehr empfindlich. Sie bleiben dagegen in luftfreiem Wasser aufgeschlämmt tagelang unverändert.

Die Verbindung ist sublimierbar (bei $160-170^{\circ}$ und 0,1 mm Hg) und kann auf diese Weise rein gewonnen werden. Darauf wurde hier jedoch verzichtet, weil durch Umkristallisieren aus Methanol schön ausgebildete, große Kristalle gewonnen werden können (s.o.), die infolge ihrer Größe eine wesentlich verminderte Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff aufweisen. Demgegenüber ist die durch Sublimation erhaltene Substanz außerordentlich feinkristallin und wegen der damit sehr großen Oberfläche hochempfindlich.

Der Komplex, dem die untenstehende Struktur (siehe nächste Seite) zuzuordnen ist, löst sich mit tiefblauer Farbe in Methanol,

Äthanol, Aceton, Benzol, Toluol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Er ist unlöslich in Wasser und Petroläther. In nicht-oxydierenden Säuren wie Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich die Verbindung offenbar unter Zersetzung. Die gleiche blutrote Farbe, die zu Beginn der Darstellung beobachtet wurde (s.o.), tritt wieder auf. Stumpft man die Säure durch Zugabe von viel Ammoniumacetat wieder ab, so fällt erneut $Ti(ACAC)_3$ aus.



Konzentrierte und verdünnte Salpetersäure lösen die Substanz unter Oxydation auf.

c) Analysen

Der Titangehalt wird wie üblich bestimmt (vgl. Kap. II-B-1c). Auf die Bestimmung des Reduktionswertes mußte verzichtet werden, da sich die Kristallwürfel in kalten Säuren nur unvollständig lösen.

Der Acetylaceton Gehalt wurde aus den Restprozenten berechnet.

Analysenergebnisse (in %)

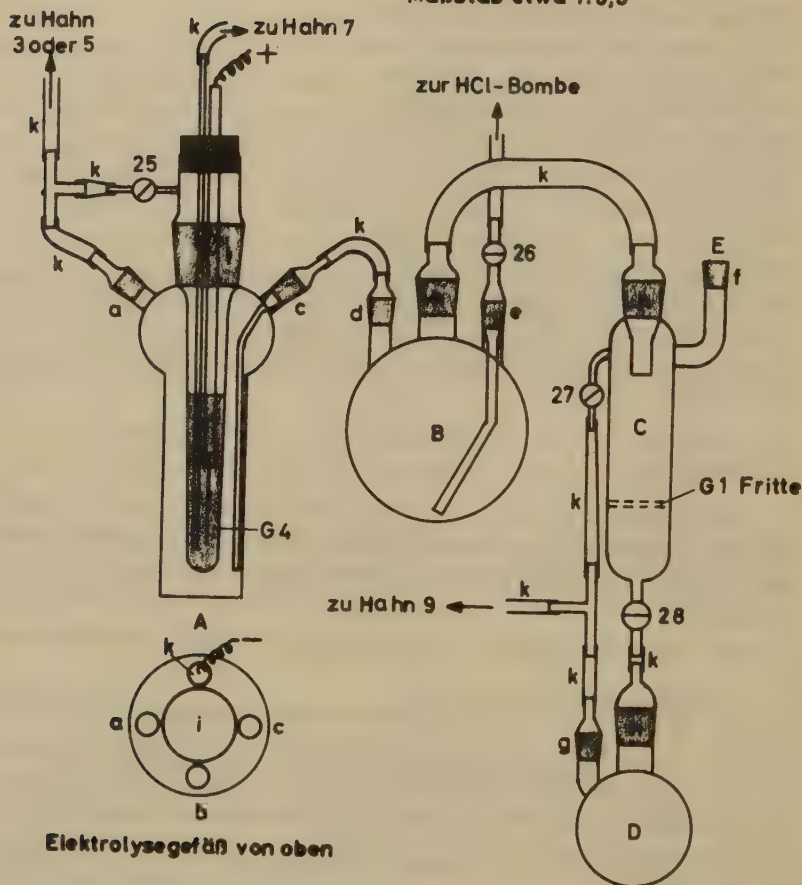
	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse			Mwt.	Einzelergebnisse			Mwt.	
Ti(ges.)	14,5	14,0	14,0	14,2	14,0	13,9	13,9	13,9	13,88
ACAC				85,8				86,1	86,12

7. $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$

a) Darstellung

Die Verbindung wurde nach STÄHLER [2] durch elektrolytische Reduktion einer stark salzsauren Lösung von Titantetrachlorid erhalten (vgl. auch HARTMANN, SCHLÄFER [1], POLIDORI [3] und

Maßstab etwa 1:3,3



Elektrolysegefäß von oben

Abb. 6: Elektrolyseapparatur

Erklärungen zu Abbildung 6:

A Elektrolysegefäß, für ca. 400 ml Lsg. berechnet

B Dreihals-Rundkolben, 1000 ml Inhalt

C Frittengefäß zum Abfiltrieren der Kristalle

D Zweihals-Rundkolben, 500 ml Inhalt

E Tropftrichter, 100 ml Inhalt (nicht eingezeichnet)

a - g Normschliffe 14,5

h Normschliff 29

i Normschliff 45

k PVC-Schläuche

BRAUER [27]).

Zur Reinigung wird reines Titan-tetrachlorid (Farbwerke Höchst AG.) über Kupferspännen destilliert (Kp. bei 760 mm Hg: 135 - 136°). Durch Lösen des TiCl_4 in konzentrierter Salzsäure entsteht eine gelbe, den Hexachlorokomplex des Ti^{4+} enthaltende Lösung. Diese, etwa 25 % TiCl_4 enthaltende Lösung wird einer elektrolytischen Reduktion unter Stickstoffatmosphäre unterzogen. Abb. 6 gibt die Elektrolyseapparatur wieder.

Während der Reduktion läßt man bei geschlossenem Hahn 16 von Hahn 9 aus durch das Frittengefäß C, den Dreihalskolben B und den Kathodenraum des Elektrolysegefäßes A Stickstoff strömen. Ebenso wird der Anodenraum von Hahn 7 aus mit Schutzgas gespült.

Als Elektrodenmaterial dient kathodisch ein 16 cm² großes Platinblech, anodisch eine Platinspirale. Kathoden- und Anodenraum werden durch eine Jenaer Glasfilterkerze (G 4) als Diaphragma getrennt (vgl. Abb. 6). Im Kathodenraum wird mit Hilfe eines Magnetrührers gerührt. Als Anodenflüssigkeit dient 25 %ige Salzsäure. Die Dauer der Reduktion beträgt 6 Stunden bei einer Stromdichte von 0,2-0,25 A/cm².

Nach beendeter Reaktion werden Hahn 15 und 25 geschlossen, Hahn 16 geöffnet und der Stickstoffstrom umgekehrt. Die entstandene dunkelviolette Lösung wird dadurch in den Dreihalskolben B (Abb. 6) gedrückt. Unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung läßt man anschließend einen kräftigen Strom mit TiCl_3 -Lösung gereinigten Chlorwasserstoffs durch die Lösung in B perlen, nachdem das Elektrolysegefäß A unter strömendem Stickstoff am NS 14,5 (d) von dem Kolben B getrennt worden ist.

Der entstandene Kristallbrei, der das Hexahydrat des Titantrichlorids enthält, wird durch den weitlumigen PVC-Schlauch auf die Fritte (G 1) gebracht. Durch Drücken mit HCl-Gas und Saugen mit der Wasserstrahlpumpe werden die Kristalle von der anhaftenden Lösung weitgehend befreit. Anschließend wäscht man die Kristalle mit Äther, der durch Destillation über $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ sauerstofffrei gemacht worden ist.

Nach der Trennung des Frittengefäßes C von den Kolben B und D muß das Reaktionsprodukt zum Trocknen 24-36 Stunden mit der Ölrotationspumpe (mit Ballast) abgesaugt werden.

b) Eigenschaften

Die purpurfarbenen, stark verfilzten Kristallnadelchen sind sehr hygroskopisch und werden an der Luft allmählich zu Titandioxydhydrat oxydiert. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure lösen sie sich unverändert mit der typischen Farbe des $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions auf. Konzentrierte und verdünnte Salpetersäure oxydieren die Verbindung zu $\text{Ti}(\text{IV})$.

Die Substanz löst sich in Methanol und Äthanol mit blauer, in Äther und Tetrahydrofuran mit dunkelbrauner Farbe.

c) Analysen

Bezüglich der Analysenmethoden vgl. Kap. II-B-1c.

Der Wassergehalt wurde aus den Restprozenten berechnet.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse			Mwt.	Einzelergebnisse			Mwt.	
Ti (ges.)	19,0	19,0	18,9	19,0	18,7	18,7		18,7	18,26
Ti^{3+}	17,4	17,5	17,2	17,4	17,7	17,6		17,7	
Cl	39,3	39,4		39,4	39,2	39,9	39,8	39,6	40,54
H_2O				41,6				41,7	41,20

8. $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$

a) Darstellung

Nach der von BRAUER [27] beschriebenen Methode werden 185 g Titan-tetrabromid in 125 ml 34 %iger Bromwasserstoffsäure gelöst. TiCl_4 wird nach SCHLÄFER und SCHMIDTKE [24] aus den Elementen erhalten.

Die Reduktion der gelben Lösung, die den $[\text{TiBr}_6]^{3-}$ -Komplex enthält, und die Isolierung des Reaktionsproduktes erfolgen in der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Weise. Anstelle der Chlorwasserstoffbombe wird an das Einleitungsrohr eine Kühlfalle mit festem, nach BRAUER [27] dargestelltem Bromwasserstoff angeschlos-

sen.

b) Eigenschaften (+)

Die feinen, stark verfilzten, hellroten Kristallnadelchen sind außergewöhnlich stark hygroskopisch und leicht oxydabel. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure lösen sie sich leicht. Konzentrierte und verdünnte Salpetersäure oxydieren das Produkt zur 4-wertigen Stufe auf.

c) Analysen

Bezüglich der Analysenmethoden vgl. Kap. II-B-1c und II-B-7c.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse			Mwt.	Einzelergebnisse			Mwt.	
Ti(ges.)	13,0	12,6	12,7	12,8	12,6	12,7	12,5	12,6	12,10
Ti ³⁺	11,8	12,0	12,0	11,9	11,8	11,9	12,0	11,9	
Br	60,6	60,5	60,5	60,5	60,4	60,5	60,4	60,4	60,58
H ₂ O				26,7				27,0	27,32

9. NH₄[Ti(C₂O₄)₂(H₂O)₂]

a) Darstellung (vgl. STÄHLER [15])

In den Kolben A der mit Stickstoff gefüllten Universalapparatur (Abb. 2) wird eine heiße Lösung von 10 g Oxalsäure (p.a.) in 150 ml Wasser eingefüllt, die man unter Inertgasdruck abkühlen läßt. Durch Zugabe von 10 g [Ti(H₂O)₆]Cl₃ (Darst. vgl. Kap. II-B-7a) entsteht eine dunkelbraune Lösung, die durch Drehen der Apparatur um 180° in den Kolben B filtriert wird. Auf einen der NS 14,5 dieses Kolbens setzt man einen Tropftrichter, der ausgiebig mit Stickstoff gespült und mit einer heißen Lösung von 8 g Ammoniumoxalat in wenig Wasser gefüllt wird. Den oberen Schliff dieses Tropftrichters verbindet man unter strömendem Schutzgas über einen PVC-Schlauch mit einem

⁺) Vgl. Fußnote auf Seite 82

der Hähne der Stickstoffapparatur (Abb. 1a). Nach dem Erkalten tropft man die Ammoniumoxalatlösung unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer zu der in Kolben B befindlichen Mischung. Das Reaktionsprodukt fällt sofort in Form sehr schön ausgebildeter, kleiner, gelber Kristallwürfel aus. Sie werden nach der Filtration mit kaltem, sauerstofffreiem Wasser und sauerstofffreiem Methanol gewaschen. Dazu setzt man anstelle des Kolbens B einen Tropftrichter, der mit Stickstoff ausgiebig gespült und anschließend mit der jeweiligen Waschflüssigkeit gefüllt wird.

Das Wasser und das Methanol werden durch mehrstündiges Auskochen im Stickstoffstrom sauerstofffrei gemacht.

Die Kristalle werden durch Abpumpen mit der Ölrotationspumpe getrocknet.

b) Eigenschaften

Die hellgelben Kristallwürfel sind in Wasser mit dunkelbrauner Farbe mäßig löslich und mit gelber Farbe gut löslich in verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure. Lösung und Bodenkörper in kalter, konzentrierter Schwefelsäure sind preußischblau gefärbt.

In kaltem Methanol ist der Komplex sehr schlecht löslich.

Das Ammonium-dioxalato-diaquo-titanat(III) ist - abgesehen von dem Titan(III)-oxalat (vgl. Kap. II-B-12) - von allen hier beschriebenen Verbindungen die am wenigsten sauerstoffempfindliche. Dennoch wird sie durch den Luftsauerstoff im Laufe von ca. 1 Stunde völlig zu Titan(IV) oxydiert.

c) Analysen

ca) Bestimmung des Gesamt Titans

Die Substanzprobe wird in einen Porzellantiegel gefüllt und bei 1000° zu TiO_2 verglüht.

cb) Bestimmung des Titan-Reduktionswertes und des Oxalatgehaltes

Die in kalter 2n-Schwefelsäure gelöste Substanz wird mit n/10-Kaliumpermanganatlösung titriert. Der Verbrauch an n/10- $KMnO_4$ in der Kälte gibt den Reduktionswert an. Zur Bestimmung der Oxalsäure wird die erhitzte Lösung mit dem gleichen Reagens zu Ende titriert.

Diese Bestimmungsmethode ist, wie man leicht einsieht, nicht

sehr genau. Sie gibt jedoch innerhalb etwas weiterer Fehlergrenzen einen verhältnismäßig guten Überblick über die Reinheit des Produktes. Bessere Resultate für die Bestimmung des Oxalatgehaltes erzielt man, wenn von dem Gesamtverbrauch an $n/10\text{-KMnO}_4$ -Lösung der unter (ca) gefundene Gesamt titanwert abgezogen wird.

Da die Gesamt titan- und Ammoniumanalysen sehr genaue Ergebnisse liefern und außerdem die Substanz relativ unempfindlich gegen Sauerstoffeinwirkung ist (s.o.), sind die Ti^{3+} - und Oxalatanalysen u.U. sogar entbehrlich.

cc) Bestimmung des Ammoniumgehaltes

Die mit Selenreaktionsgemisch (Merck) in konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossene Probe wird in der üblichen Weise einer Ammoniumbestimmung nach Kjeldahl unterworfen.

cd) Bestimmung des Wassergehaltes

Der Wassergehalt wurde aus den Restprozenten errechnet.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse				Einzelergebnisse				
	Mwt.				Mwt.				
Ti (ges.)	18,0	17,8	17,9	17,9	17,3	17,4	17,3	17,3	17,23
Ti ³⁺	17,0	16,8	17,5	17,1	18,3	16,7	16,9	17,0	
(C ₂ O ₄) ²⁻	64,3	62,4	63,0	63,2	62,0	64,2	63,9	63,7	63,32
[NH ₄] ⁺	7,0	6,9	6,9	6,9	6,5	6,5	6,5	6,5	6,49
H ₂ O				12,0				12,5	12,96

10. $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

a) Darstellung

Diese Verbindung wurde in der von STÄHLER [2] beschriebenen Weise dargestellt.

2,5 g Hexaquotitantrichlorid und 2,5 g Cäsiumchlorid löst man in der mit Stickstoff gefüllten Universalapparatur (Abb. 2), deren Kolben A und B je 100 ml Fassungsvermögen haben, in 15 ml sauer-

stofffreiem Wasser. Nach der Filtration wird die Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und unter kräftigem Rühren mit dem Magnetrührer durch Titantrichloridlösung gereinigter Chlorwasserstoff eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit fallen hellgrüne, sehr feine Kristallnadelchen aus. Unter Rühren läßt man im Chlorwasserstoffstrom erkalten, filtriert von der überstehenden Lösung ab und wäscht die Kristalle mit chlorwasserstoffgesättigtem Äthanol in der in Kap. II-B-9a beschriebenen Weise.

Durch Abpumpen mit der Ölrotationspumpe (mit Ballast) wird das Reaktionsprodukt getrocknet.

b) Eigenschaften

Die aus sehr feinen, hellgrünen Kristallnadelchen bestehende Verbindung existiert offenbar nur in festem Zustande. In Wasser, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie nach kurzer Zeit. Die Lösung zeigt dann die charakteristische Farbe des $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions. Unter HCl-gesättigtem Äthanol sind die Kristalle etwas länger haltbar, zerfallen jedoch auch darin nach einiger Zeit in ihre Komponenten.

An feuchter Luft verhält sich die Verbindung wie $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

c) Analysen

Die Werte für den Gehalt an Gesamt titan, Ti^{3+} , Chlorid und Wasser werden in der in den Kap. II-B-1c und 7c beschriebenen Weise erhalten.

Die Bestimmung des Cäsiums erfolgt gravimetrisch als Cs_2SO_4 . Aus der schwefelsauren Lösung der Probe wird das Titan mit Ammoniak in der Hitze ausgefällt. Die Lösung bleibt über Nacht in der Wärme stehen, damit der Niederschlag altern kann. Nach Zugabe von nochmals wenig Ammoniak wird heiß filtriert und mit heißem, stark verdünntem Ammoniak gewaschen. Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das Cs_2SO_4 in der üblichen Weise isoliert.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				3. Ansatz			
	Einzelergebn.			Mwt.	Einzelergebn.			Mwt.	Einzelergebn.			Mwt.
Ti ⁴⁺	9,6	9,5	9,3	9,5	9,6	9,6	9,4	9,5	9,3	9,3	9,4	9,3
Ti ³⁺	8,4	8,5	8,6	8,5	8,6	9,0	9,0	8,9	9,0	8,9	9,3	9,1
Cl	35,2	35,0	35,0	35,1	35,0	34,8	34,8	34,9	35,0	34,9		35,0
Cs	51,9	52,6	53,0	52,2	50,7	52,0	53,0	52,5	51,7	52,2	53,1	52,3
H ₂ O				3,2				3,1				3,4

Ber. Werte: 9,41 % Ti - 34,83 % Cl - 52,22 % Cs - 3,54 % H₂O

11. TiCl₃·2 RbCl·H₂O

a) Darstellung

2,5 g Rubidiumchlorid und 4 g [Ti(H₂O)₆]Cl₃ werden in 15 ml Wasser gelöst und in der gleichen Weise wie die entsprechende Cäsiumverbindung (vgl. Kap. II-B-10a) nach STÄHLER [2] zur Reaktion gebracht.

b) Eigenschaften

Die sehr feinen, hellgrünen Kristallnadelchen besitzen die gleichen Eigenschaften wie das entsprechende Cäsiumsalz (vgl. Kap. II-B-10b).

c) Analysen

Bezüglich der Analysenmethoden vgl. Kap. II-B-1c, 7c und 10c.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse			Mwt.	Einzelergebnisse			Mwt.	
Ti (ges.)	11,2	11,2	11,2	11,2	11,6	11,5	11,5	11,5	11,56
Ti (red.)	10,7	11,0	10,6	10,8	11,0	11,0	11,1	11,0	
Cl	41,9	42,5	42,5	42,3	42,5	42,5	42,9	42,6	42,80
Rb	40,5	40,9	40,8	40,8	41,9	42,0	40,5	41,1	41,28
H ₂ O				5,7				4,8	4,35



a) Darstellung (vgl. STÄHLER [2])

Eine heiße Lösung von 20 g Oxalsäure und 200 ml Wasser wird in den Kolben A der Universalapparatur (Abb. 2) gegeben und nach dem Abkühlen unter Stickstoffdruck mit 5,5 g Hexaquotitantrichlorid versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird mit Inertgas in den Kolben B gedrückt. Auf einen der NS 14,5 dieses Kolbens setzt man einen Tropftrichter, der durch einen kräftigen Stickstoffstrom sauerstofffrei gemacht und anschließend mit sauerstofffreiem Äthanol gefüllt wird. Zwischen der oberen Öffnung des Tropftrichters und einem der Hähne der Stickstoffapparatur (Abb. 1a) stellt man unter strömendem Stickstoff mit Hilfe eines PVC-Schlauchs eine Verbindung her. Der Alkohol wird unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer zu der Lösung im Kolben getropft. Die ausgefallenen, dunkelbraunen Kristalle filtriert man ab und wäscht sie mit sauerstofffreiem Alkohol (vgl. Kap. II-B-9a).

Die Substanz wird durch Abpumpen mit der Ölrotationspumpe getrocknet.

b) Eigenschaften

Die groben, dunkelbraunen, in Wasser gut, in Alkohol kaum löslichen Kristalle sind so beständig gegen Sauerstoffeinwirkung, daß sie - wie durch Analysen nachgewiesen wurde - tagelang an der Luft liegenbleiben können, ohne oxydiert zu werden. In feiner Verteilung ist die Substanz - deren Farbe dann ocker-gelb ist - allerdings ebenso luftempfindlich wie die anderen Titan(III)-Verbindungen.

In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist Titan(III)-oxalat mit gelber Farbe löslich. Aus diesen Lösungen fällt wäßriges Ammoniak schwarzes Titan(III)-hydroxyd. Konzentrierte und verdünnte Salpetersäure oxydiert das Titan zur vierwertigen Stufe auf.

c) Analysen

Bezüglich der Analysenmethoden vgl. Kap. II-B-9c.

Analysenergebnisse (in %)

	1. Ansatz				2. Ansatz				ber.
	Einzelergebnisse			Mwt.	Einzelergebnisse			Mwt.	
Ti(ges.)	17,5	17,5	17,5	17,5	18,1	18,0	18,0	18,0	17,74
Ti ³⁺	17,0	18,7	16,9	17,5	18,8	17,7	17,0	17,8	
C ₂ O ₄ ²⁻	49,8	47,9	47,7	48,5	47,2	48,9	49,5	48,5	48,89
H ₂ O				34,0				33,5	33,37

13. TiCl₄·N₄S₄

a) Darstellung

In der Literatur sind zwei Verbindungen als Umsetzungsprodukt von wasserfreiem Titan-tetrachlorid mit Schwefelstickstoff beschrieben.

DAVIS [28] glaubte bei der Reaktion dieser beiden Ausgangsstoffe in Chloroform den Komplex 2 TiCl₃·N₄S₄ erhalten zu haben. Er nahm an, daß überschüssiger Schwefelstickstoff während der Umsetzung das 4-wertige Titan zum 3-wertigen reduziert.

WÖBLING [29] setzte TiCl₄ mit N₄S₄ in Tetrachlorkohlenstoff um und sah sein Reaktionsprodukt als TiCl₄·N₄S₄ an. Beide Verbindungen zeigen nach den Angaben der Literatur übereinstimmende Eigenschaften.

TiCl₄ und N₄S₄ wurden nach der Vorschrift von DAVIS [28] umgesetzt und isoliert. Dabei wurde peinlich auf Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit geachtet. Eine Gasentwicklung, die bei einem eventuellen Reduktionsvorgang sicherlich zu erwarten wäre, konnte nicht beobachtet werden.

Die entstandenen hellgelben Kristalle wurden in der üblichen Weise (siehe vorhergehende Kapitel) unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluß isoliert.

Der Schwefelstickstoff wurde nach BRAUER [27] dargestellt.

b) Eigenschaften

Mit Wasser und verdünnten Säuren reagieren die hellgelben Kristalle unter Verpuffen und Feuererscheinung und Entwicklung

einer beißenden, weißen Rauchfahne, die u.a. SO_2 enthält.

c) Analysen

Die Proben wurden in jedem Falle in einem trockenen Becherglas an der Luft stehengelassen, bis sie völlig zersetzt waren.

ca) Bestimmung des Titangehalts

Das Zersetzungsprodukt wurde in 4n-Schwefelsäure gelöst und das Titan in der üblichen Weise mit Kupferron gefällt und zu TiO_2 verglüht.

cb) Bestimmung des Chloridgehalts

Das Zersetzungsprodukt wurde in sehr wenig 10 %iger Salpetersäure gelöst, mit viel Wasser aufgefüllt und in der beschriebenen Weise (vgl. Kap. II-B-1c) potentiometrisch titriert.

Analysenergebnisse:

gefunden:	13,0 % Ti - 38,1 % Cl
berechnet für $\text{TiCl}_4 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$:	12,8 % Ti - 38,0 % Cl
berechnet für $2 \text{TiCl}_3 \cdot \text{N}_4\text{S}_4$:	13,5 % Ti - 30,0 % Cl

14. Versuch zur Darstellung eines TiCl_3 -Methanol-Komplexes

Etwa 10 g wasserfreies Titantrichlorid wurden in sauerstoff- und wasserfreiem Methanol unter Kühlung von außen gelöst und filtriert. Im Vakuum bei Zimmertemperatur wurde das Lösungsmittel in eine mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle vollständig abdestilliert.

Schon äußerlich sah das entstandene Produkt uneinheitlich aus (vgl. auch HARTMANN, SCHLÄFER, HANSEN [5]). An der Gefäßwand waren grüne, rote und blaue Kristalle zu erkennen. Die uneinheitlichen Analysenergebnisse bestätigten dann, daß keine definierte Verbindung erhalten worden war.

15. Versuch zur Darstellung eines TiCl_3 -Äther-Komplexes

Die Beobachtung, daß sich die beschriebenen Alkoholkomplexe des dreiwertigen Titans in Äther lösen (vgl. Kap. II-B-1b bis 5b) gab Veranlassung, die Darstellung eines Ätherkomplexes zu versuchen.

Auf die Fritte der Extraktionsapparatur (Abb. 5a) wurde etwas wasserfreies Titantrichlorid gebracht, in Kolben B' sauerstoff- und wasserfreier Äther aus der Reinigungsapparatur (Abb. 3) kondensiert, der anschließend unter Rückfluß gekocht wurde. Zunächst bildete sich mit dem Titantrichlorid eine braune Lösung, die wahrscheinlich von einer Verunreinigung des wasserfreien Titantrichlorids mit etwas Hexaquochochlorid herrührte.

Nachdem der von der Fritte abtropfende Äther farblos geworden war, wurde Kolben B' gegen einen anderen mit frischem sauerstoff- und feuchtigkeitsfreiem Äther ausgetauscht. Das TiCl_3 löste sich nicht, der Äther blieb auch noch nach zwei Tagen farblos. Auch eine Zugabe von etwas Zinkstaub (vgl. Darst. von $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$, Kap. II-B-5a) änderte nichts daran.

In einem zweiten Versuch wurde wasserfreies Titantrichlorid mit einer kleinen Menge Zinkstaub mit Äther im Bombenrohr mehrere Stunden auf 140° erhitzt. Auch hierbei trat keine Reaktion zwischen TiCl_3 und Äther ein.

16. Versuch der Darstellung von $[\text{Ti}(\text{ACAC})_2\text{Cl}]_2$

In der Universalapparatur (Abb. 2) wurden wasserfreies Titantrichlorid und Acetylaceton in der von PFLUGMACHER, CARDUCK und ZUCKETTO [30] beschriebenen Weise umgesetzt und verarbeitet.

Der mit Äther ausgefällte, rote Niederschlag wurde jedoch auf der Fritte intensiv mit warmem Äther gewaschen (vgl. Kap. II-B-4a). Dabei zeigte es sich, daß sich die Farbe des Produktes allmählich aufhellte, bis zum Schluß hellgelbe, in Äther unlösliche Kristalle übrigblieben. Diese gegen Sauerstoff völlig unempfindliche Verbindung war das von CHAKRAVARTI [16] beschriebene $\text{TiO}(\text{ACAC})_2$ (vgl. Kap. II-B-6b).

Die intensiv dunkelrot gefärbte ätherische Lösung wurde bis zu

hochviskoser Konsistenz eingedampft. Es konnten keine Kristalle isoliert werden.

Die Vermutung liegt nahe, daß bei der - für Titan(III)-Verbindungen - hohen Siedetemperatur des Acetylacetons (ca. 140°) nicht nur HCl abgespalten wird. Infolge der ausgezeichneten Katalysatoreigenschaften des dreiwertigen Titans, wäre eine reduktive Ringschlußreaktion unter gleichzeitiger Oxydation des Ti^{3+} zu Ti^{4+} ohne weiteres denkbar. Sehr wahrscheinlich ist auch, daß die in Äther sehr leicht lösliche, luftbeständige, rote Verbindung, die nicht identifiziert wurde, das Endprodukt einer solchen Umsetzung war.

2. Magnetisches Feld

2.1. Grundgesetz

Ein unendlich langer Magnetstab mit auf eine z -Achse befindlicher Polachse, wobei die auf den Zylinder wirkende Kraft dF in bekannt die Kraft

$$dF = dM \left[\frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y} + \frac{\partial E}{\partial z} \right] \quad (1)$$

aus. Wählt man Koordinatenachsen so in Magnetfeld, daß seine z -Achse mit der Längsachse des Zylinders zusammenfällt (Abb. 7), sind ferner die Auslenkungen des Federkörpers in der x - und y -Richtung sehr klein, so kann man E_x und E_y in einem Gebiet als konstant ansehen. Ist zugleich eine Drehung des Zylinders um seine z -Achse sehr klein, so ist dieser Krummverlauf vernachlässigbar und es gilt (1) in der Beziehung

$$dF = dM \frac{\partial E}{\partial z} \quad (2)$$

Setzt man in diese Beziehung die Werte

$$z = \frac{r}{\rho} = x \cdot z \quad \text{und} \quad dM = I \cdot dr$$

ein, so kommt man zu der Beziehung

$$dF = I \cdot dr \cdot \frac{\partial E}{\partial z} = x \cdot z \cdot g \cdot dE, \quad (3)$$

wobei g die im Querschnitt des Federkörpers bedeutet.

Integriert man Gl. (3) über die gesamte Länge des Zylinders, die durch die Federkräfte E_1 und E_2 am oberen und unteren Ende des Zylinders gekennzeichnet ist, so gewinnt man den Ausdruck

$$F = 1/2 \cdot x \cdot g \cdot (E_2^2 - E_1^2). \quad (4)$$

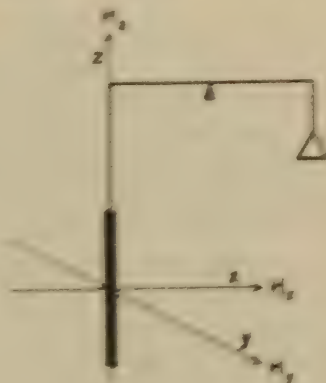


Abb. 7

H_1 kann vernachlässigt werden, wenn der Zylinder so lang ist, daß sich sein oberes Ende im feldfreien Raum befindet.

$$P = 1/2 \cdot \kappa \cdot q \cdot H_{\max}^2 \quad (5)$$

$H_{\max}$ ist die am Zylinderboden zwischen den Polschuhen des Magneten herrschende Feldstärke.

Verwendet man anstelle der Volumsuszeptibilität κ die Grammsuszeptibilität χ_g , aus der sich χ_M , die molare Suszeptibilität, unmittelbar berechnen läßt, und verwendet anstelle des Querschnitts des Zylinders (q) sein Volumen (v) und seine Länge (l), so formt sich Gl. (5) bei Einsetzen der entsprechenden Beziehungen

$$q = v/l \quad \chi_g \cdot q = \kappa \quad \chi_g \cdot m = \kappa \cdot v$$

um zu

$$P \text{ [dyn]} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\chi_g \cdot m \cdot H_{\max}^2}{l} \quad (6)$$

In diesen Gleichungen bedeuten q die scheinbare Dichte der eingefüllten Substanz, die sog. Schüttdichte, m die Menge eingewogener Substanz in Gramm und l die Länge des Röhrchens in cm.

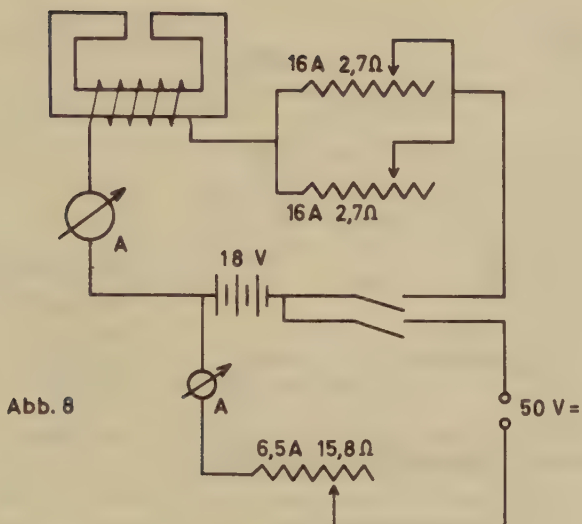
Die oben abgeleiteten Gleichungen gelten für Messungen im Vakuum. Mißt man in Luft, so muß der vom Sauerstoff herrührende Paramagnetismus in Rechnung gestellt werden. Da die Proben wegen ihrer Luftempfindlichkeit aber unter Stickstoffatmosphäre gemessen werden müssen, kann diese Korrektur unterbleiben.

Während alle Größen der Gl. (6) der direkten Messung zugänglich sind, wird $H_{\max}$ am besten mit Hilfe einer Substanz von bekannter Suszeptibilität gemessen, die zur Erzielung einer möglichst hohen Genauigkeit sehr groß sein soll.

In das praktische Maßsystem umgerechnet erhält Gl. (6) die Form

$$P \text{ [mg]} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\chi_g \cdot m \cdot 1,019 \cdot H_{\max}^2}{l}$$

Der Faktor 1,019 = 1000/981 kommt bei der Umrechnung von dyn in mg zustande.



2. Aufbau der Waage und elektrische Installation

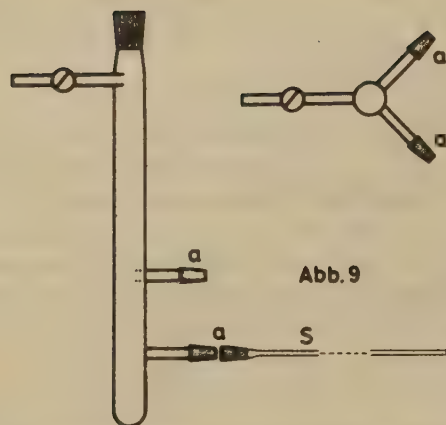
Für die Messungen steht eine Halbmikrowaage der Firma Spoerhase, Göttingen zur Verfügung, die es erlaubt, Gewichtsunterschiede von 0,02 mg reproduzierbar zu messen. Der Magnet ist ein Elektromagnet nach Lange.

Die Aufstellung der Waage ist ausführlich von BUSCHBECK [32] beschrieben. Um bei höheren Stromstärken messen zu können, wurde die elektrische Installation der von ihm beschriebenen Apparatur etwas abgeändert. Der Magnet wird direkt mit der 50-Volt-Leitung des Instituts gespeist, die durch parallel geschaltete Akkumulatoren stabilisiert wird. Die Einzelheiten gehen aus der obenstehenden Schaltskizze (Abb. 8) hervor. Es war dadurch möglich, mit Stromstärken bis zu 11 Ampere zu messen.

3. Eichung und Füllung der Suszeptibilitätsröhrchen

Aus den Ableitungen unter Punkt eins dieses Kapitels ergeben sich einige Forderungen an die Eigenschaften der Röhrchen.

Ihr Querschnitt muß über die gesamte Länge hinweg konstant und



Maßstab etwa 1:5

Ansicht von oben

Abb. 9

Erklärungen zu Abb. 9:

- a Normschliff 10
- b Normschliff 19
- S Suszeptibilitäts-
röhrchen

Abfüllapparatur für Suszeptibilitätsröhrchen

der Boden flach sein, der Querschnitt im Verhältnis zur Länge klein sein. Darüberhinaus muß die Länge der Substanzfüllung so groß sein, daß sie bis in den feldfreien Raum hinausreicht.

Da fast alle Glassorten geringe Mengen paramagnetischer Bestandteile besitzen, kamen nur Suszeptibilitätsröhrchen aus Quarzglas in Frage. Um den Diamagnetismus der Röhrchen beim Ausrechnen der Meßergebnisse berücksichtigen zu können, mußten sie vor der eigentlichen Messung geeicht werden. Dabei bestimmt man die Gewichtsabnahme, die die Röhrchen im Magnetfeld erfahren bei den gleichen Feldstärken, wie sie für die Messungen verwendet werden, und addiert sie zu den Gewichts differenzen, die Substanz plus Röhrchen im Magnetfeld verursachen.

Die geeichten Röhrchen werden an eine NS-10-Hülse aus Quarzglas angeschmolzen und mit der in Abb. 9 gezeigten Abfüllapparatur für die magnetischen Messungen verbunden. Durch den NS 19 füllt man aus den in Abb. 4 (vgl. Kap. II-B-1a) gezeigten Glasampullen (E) die Proben ein und pulverisiert sie, wenn nötig, mit einem durch einen durchbohrten Gummistopfen eingeführten, dicken Glasstab. Damit sich die Substanz in den Suszeptibilitätsröhrchen gut verteilt, muß öfter mit einem Stück Holz gegen den Boden der Röhrchen geklopft werden. Hat man die ca. 20 cm langen Quarzröhrchen etwas höher als für die Messung erforderlich mit der Probe gefüllt und sie unter Stickstoff abgeschmolzen, läßt man sie, um

möglichst dichte Packung zu erzielen, durch ein Glasrohr von ca. einem Meter Länge so lange auf eine hölzerne Unterlage fallen, bis die Füllhöhe konstant bleibt. Das Quarzröhrchen wird anschließend so knapp wie möglich oberhalb der Füllung abgeschmolzen und mit einem Haken versehen.

Die Füllhöhe, die etwa 11 cm betragen soll, wird mit einem Lineal auf 1/2 cm genau ausgemessen. Da der Quarzabbrand beim Zerschmelzen der Röhrchen bis zu 4 mg betragen kann, wird die Substanz einwaage nach der Messung mit einer normalen Analysenwaage bestimmt (auf ± 1 mg genau).

4. Eichung des Magneten

Bei der Auswahl der Eichsubstanz zur Bestimmung der Feldstärke des Magneten müssen einige Gesichtspunkte beachtet werden, um Fehler bei der Eichmessung möglichst klein zu halten. Zunächst ist eine Substanz zu verwenden, deren Schüttfehler klein ist und die eine definierte stöchiometrische Zusammensetzung besitzt (kristallwasserhaltige Verbindungen, die leicht verwittern, sind ungeeignet). Außerdem soll sie eine hohe Suszeptibilität besitzen.

Die beiden Verfahren von FIGGIS und NYHOLM [33] mit $\text{Hg}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ und JACKSON [34] mit Moorschem Salz (vgl. auch DUVAND und PICCARD [35]) dürften zur Eichung des Magneten am geeignetsten sein.

Die erste Methode hat den Vorzug, daß die Verbindung frei von Kristallwasser ist, die zweite Methode, daß $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eine besonders hohe Suszeptibilität aufweist. Nach beiden Methoden konnten gut übereinstimmende Ergebnisse erzielt werden.

Die in Tabelle 1 angegebenen Werte stammen von der Eichmessung mit Moorschem Salz (handelsübliches Produkt, p.a., Reinheit durch Analyse bestätigt). Tabelle 1a gibt die Messungen mit den beiden Eichsubstanzen wieder.

Die Auswertung der Meßergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen erfolgt nach Gl. (7). Der in dieser Gleichung vorkommende Faktor $1,019 \cdot H_{\text{max}}^2$ wird in Tabelle 1 aufgenommen, da es praktisch ist bei der Auswertung gleich mit diesem Faktor zu rechnen.

$$\chi_{\text{Mol}}^{\text{ges}} = \frac{2 \cdot P \cdot l \cdot M}{1,019 \cdot H_{\text{max}}^2 \cdot g} \quad (7)$$

In dieser Gleichung bedeutet g die Substanzeinwaage in Gramm, l die Füllhöhe in Zentimetern, P die im Felde H wirksame Kraft in Milligramm, M das Molekulargewicht der gemessenen Verbindung und H_{max} die maximale Feldstärke in Gauß.

Tabelle 1

Abhängigkeit der Feldstärke H des Magneten von der Stromstärke I

I [Ampere]	8	9	10	11
$1,019 \cdot H_{\text{max}}^2 \cdot 10^{-6}$	13,16	16,27	19,49	22,85
H_{max} [Gauß]	3593	3996	4374	4735

Tabelle 1a

Eichung des Magneten

I [A]	Röhrchen- eichung [g]	P _L [mg]	Röhrchen gefüllt [g]	P _V [mg]	P _L +P _V [mg]	H [Gauß]
Hg[Co(SCN) ₄]						
0	4,54726	0,54	5,36576	6,84	7,38	3586
8	4,54672		5,37260			
0	4,54726	0,66	5,36576	8,48	9,14	3990
9	4,54660		5,37424			
0	4,54726	0,80	5,36576	10,14	10,94	4366
10	4,54646		5,37590			
0	4,54726	0,92	5,36576	11,76	12,68	4700
11	4,54634		5,37752			
FeSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6 H ₂ O						
0	4,53344	0,56	5,0733	9,6	10,2	3593
8	4,53288		5,0829			
0	4,53344	0,68	5,0733	11,9	12,6	3996
9	4,53276		5,0852			
0	4,53342	0,80	5,0733	14,3	15,1	4374
10	4,53262		5,0876			
0	4,53342	0,98	5,0733	16,7	17,7	4735
11	4,53244		5,0900			

P_L und P_V bedeuten die im Magnetfeld ausgeübte Kraft des vollen bzw. leeren Röhrchens.

$Hg[Co(SCN)_4]$	Fullhöhe: 11,95 cm	Einwaage: 0,818 g
$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$	Fullhöhe: 11,1 cm	Einwaage: 0,532 g

5. Ausführung der Messungen

Die Messungen der Substanzproben erfolgen bei Zimmertemperatur, bei der Temperatur einer Methanol-Trockeneis-Kältemischung und bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs.

Die Temperaturen sind infolge des Temperaturgefälles zwischen der Wand des Schutzrohres und dem Röhrchen bei den Tieftemperaturmessungen etwas höher als die des Kühlmittels. Sie werden mit einem geeichten Thermometer gemessen, bevor das Suszeptibilitätsröhrchen eingeführt wird.

6. Meßergebnisse

Die aus den Messungen nach Gl. (7) berechneten Werte sind noch um den diamagnetischen Anteil der Komponenten zu niedrig. Durch Addition dieser Werte, die in Tabelle 2 aufgeführt sind, erhält man den Paramagnetismus des Zentralions.

Aus den paramagnetischen Suszeptibilitäten χ_{Mol}^{para} werden die Größen $\chi_{Mol}^{para} \cdot T$, die für die graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit von χ_{Mol}^{para} wichtig sind und die magnetischen Momente μ_{eff} (in B.M.) ausgerechnet. Die zuletzt genannte Größe erhält man aus der Beziehung

$$\mu_{eff} = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot \chi_M \cdot T}{N_L^2}} = 2,84 \sqrt{\chi_M \cdot T}.$$

Die Weissche Konstante θ bekommt man rechnerisch nach der Gleichung

$$K = \chi_M \cdot (T - \theta).$$

Die Tabellen 3-26 geben alle interessierenden magnetischen Daten an. Die Abbildungen 10-21 zeigen die Temperaturabhängigkeit von χ_M^p an Hand der χT -T-Diagramme.

Tabelle 2

Diamagnetische Suszeptibilitäten $\chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}}$ von Ionen, Molekülen und Molekülgruppen

Ion	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} \cdot 10^6$ [cm ³]	Literatur	Molekül	$\chi_{\text{Mol}}^{\text{dia}} \cdot 10^6$ [cm ³]	Literatur
Ti ³⁺	9	[31]	IPA	47,6	[31]
Rb ⁺	21,5	[31]	SBA	57,3	[31]
Cs ⁺	34,0	[31]	CHA	73,4	[31]
Cl ⁻	28	[31]	ACAC	54,9	[31]
Br ⁻	39	[31]	H ₂ O	13	[31]
[NH ₄] ⁺	11,4	[36]	THF	50,7	s. Anm.
(C ₂ O ₄) ²⁻	30,3	s. Anm.			

Anmerkungen zu Tabelle 2:

Der Wert für (C₂O₄)²⁻ wurde aus den Inkrementen von zwei COO-Gruppen (je 15,15·10⁻⁶) zusammengesetzt (vgl. FOEX-GORTER-SMITS [31]. Der Wert des Tetrahydrofurans setzt sich aus den Inkrementen von vier CH₂-Gruppen (je 11,36·10⁻⁶), Äthersauerstoff (5,3·10⁻⁶) und dem Ringanteil für hydrierte Fünfringe (0·10⁻⁶) zusammen (vgl. FOEX-GORTER-SMITS [31]).

7. Fehlerbetrachtung

Folgende Fehlerquellen sind bei der hier verwendeten Meßmethode zu beachten:

a) Empfindlichkeit der Waage

Das verwendete Instrument erlaubt, auf 0,02 mg genau zu wiegen. Der hieraus sich ergebende Fehler sinkt bei zunehmender absoluter Größe der Kräfte. Da für die einzelnen Messungen Einwaagen zwischen 400 und 900 mg verwendet wurden, dürfte er 3 % nicht übersteigen.

b) Fehler bei der Temperaturmessung

Bei Zimmertemperatur steht das gesamte System in thermischem Gleichgewicht mit der Umgebung, deren Temperatur auf $\pm 1^\circ$ genau gemessen wurde. Die Temperatur des siedenden Sauerstoffs kann um den gleichen Betrag genau gemessen werden. Lediglich der Fehler

bei der Temperatur des Trockeneis-Methanol-Gemisches schwankt um $\pm 2^{\circ}$.

c) Fehler bei der Strommessung

Die Eichung der Suszeptibilitätsröhrchen und die Messung der Proben wurde stets bei den gleichen Stromstärken vorgenommen. Es kommt daher der Genauigkeit der Strommessung eine besondere Bedeutung zu.

Das verwendete Instrument (Hartmann und Braun, Frankfurt/M.) gehört der Klasse 02 an, d.h. der volle Ausschlag des Amperemeters, der 15 Ampere beträgt, ist mit einem Fehler von 0,2 % behaftet. Bei Stromstärken zwischen 8 und 11 Ampere, wie sie hier verwendet wurden, ergibt sich also ein Fehler von etwa 0,3-0,4 %. Seine Einwirkung auf die Meßergebnisse ist im Vergleich zu den anderen Fehlern vernachlässigbar klein.

d) Fehler durch Schüttung

FRENCH und HARRISON [37] fanden, daß der durch Schüttung verursachte Fehler eine Unschärfe der Suszeptibilitätswerte von 1-2 % verursacht.

Addiert man alle Fehler, so kommt man zu einer maximalen Abweichung von 4-5 %. Der tatsächliche Fehler aller Messungen liegt bei 1-2 %.

Tabelle 3

Suszeptibilitäten von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^p \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
299	1	972	955	957	1255	1338	1240
299	2	986	1009	983	1269	1292	1266
195	1	1430	1432	1425	1713	1715	1708
195	2	1430	1420	1405	1713	1703	1688
95	1	2802		2769	3085		3052
95	2	2762	2779	2757	3045	3062	3040
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 283 \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^3\text{]}$							

Tabelle 4

Magnetische Daten von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$

T [°K]	$\chi_M^p \cdot 10^6 \text{ (Mwt)}$ [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	● [°]
299	1260 ± 32	1,74 ± 0,01	0,377	0,44	
195	1707 ± 29	1,64 ± 0,01	0,333	0,42	-51
95	3057 ± 28	1,53 ± 0,01	0,290	0,44	

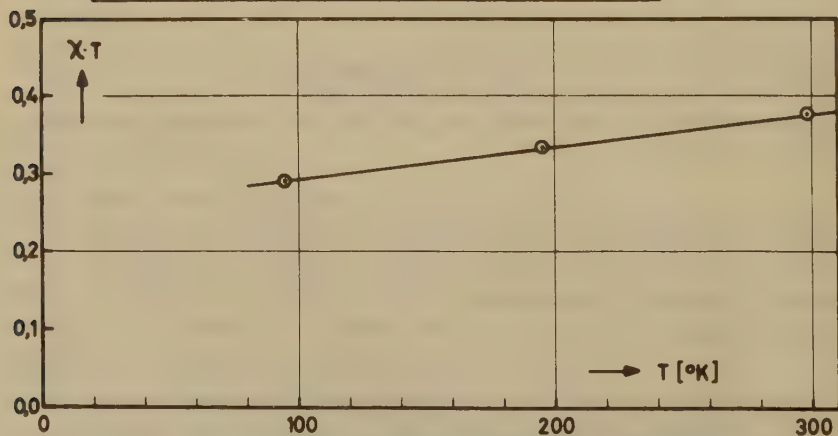


Abb. 10 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$

Tabelle 5

Suszeptibilitäten von $\text{TiBr}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
294	1	976	972	964	1292	1288	1280
294	2	970	978	964	1286	1294	1280
195	1	1417	1367	1390	1733	1683	1706
195	2	1420	1384	1370	1736	1700	1686
95	1	2739	2681		3055	2997	
95	2	2683	2732	2715	2999	3048	3031
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 316 \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^3\text{]}$							

Tabelle 6

Magnetische Daten von $\text{TiBr}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6 (\text{Mwt})$ [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
294	1287 ± 7	$1,75 \pm 0,01$	0,378	0,44	
195	1707 ± 29	$1,64 \pm 0,01$	0,333	0,42	-52
95	3026 ± 29	$1,53 \pm 0,01$	0,287	0,44	

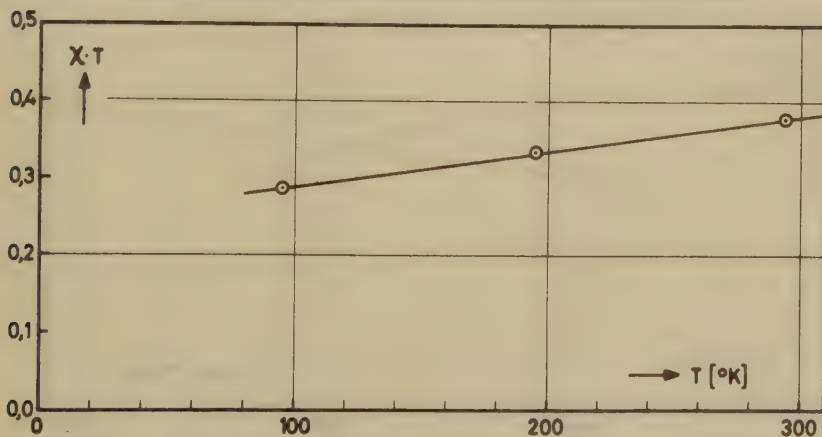


Abb. 11 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{TiBr}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$

Tabelle 7

Suszeptibilitäten von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ SBA}$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
296	1	996	998	981	1318	1320	1303
296	2	982	997	998	1304	1319	1320
195	1	1428	1442	1431	1750	1764	1753
195	2	1439	1428	1434	1761	1750	1756
95	1	2790	2856	2755	3112	3178	3077
95	2	2848	2773	2780	3170	3095	3102
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 322 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^3]$							

Tabelle 8

Magnetische Daten von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ SBA}$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6 (\text{Mwt})$ [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
296	1314 ± 11	$1,77 \pm 0,01$	0,389	0,45	-48
195	1756 ± 8	$1,66 \pm 0,01$	0,342	0,43	
95	3122 ± 56	$1,55 \pm 0,02$	0,297	0,45	

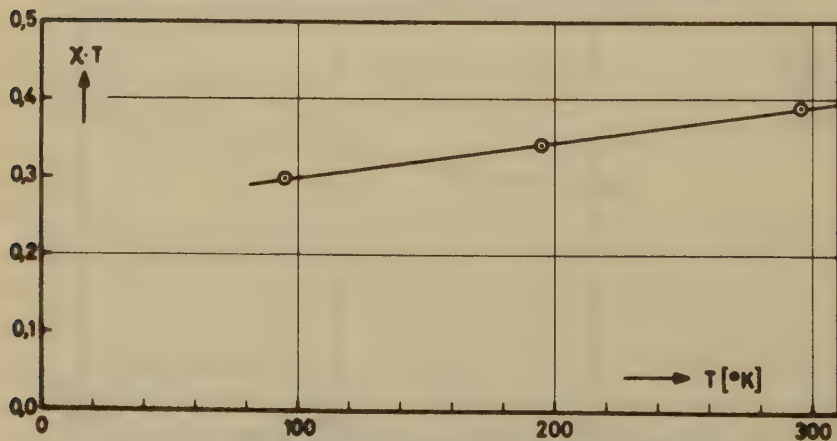


Abb. 12 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ SBA}$

Tabelle 9

Suszeptibilitäten von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{CHA}$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
294	1	994	988	1013	1381	1375	1400
294	2	1013	983	973	1400	1370	1360
195	1	1552	1563	1570	1939	1950	1957
195	2	1562	1537	1558	1949	1924	1945
95	1	2835	2878	2863	3222	3265	3250
95	2	2960	2915	2883	3347	3302	3270
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 387 \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^3\text{]}$							

Tabelle 10

Magnetische Daten von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{CHA}$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6 \text{ (Mwt)}$ [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
294	1381 ± 19	$1,81 \pm 0,01$	0,406	0,48	
195	1944 ± 15	$1,75 \pm 0,01$	0,379	0,48	-50
95	3276 ± 60	$1,58 \pm 0,02$	0,311	0,48	

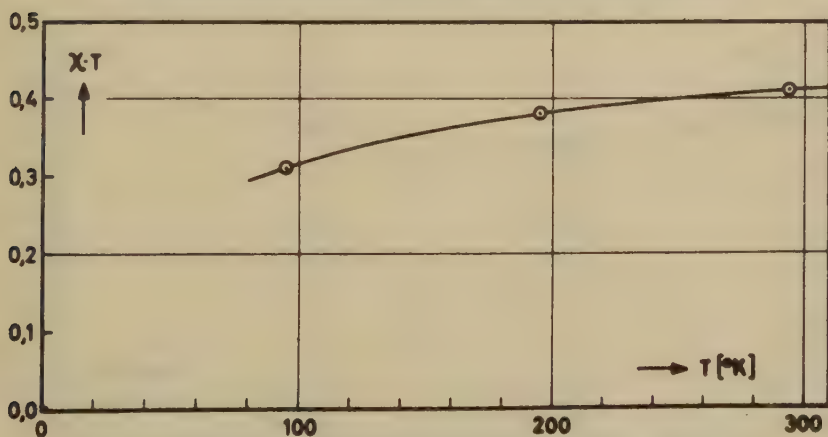


Abb. 13 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{CHA}$

Tabelle 11

Suszeptibilitäten von $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
294	1	1195	1177	1144	1440	1422	1389
294	2	1154	1192	1170	1399	1437	1415
195	1	1618	1623	1601	1863	1868	1846
195	2	1615	1613	1614	1860	1858	1859
95	1	3236	3264	3248	3481	3509	3493
95	2	3242	3234	3256	3495	3487	3501
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 245 \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^3\text{]}$							

Tabelle 12

Magnetische Daten von $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6 \text{ (Mwt)}$ [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
294	1417 ± 25	$1,83 \pm 0,02$	0,417	0,47	
195	1859 ± 13	$1,71 \pm 0,02$	0,362	0,44	-41
95	3494 ± 15	$1,64 \pm 0,02$	0,332	0,47	

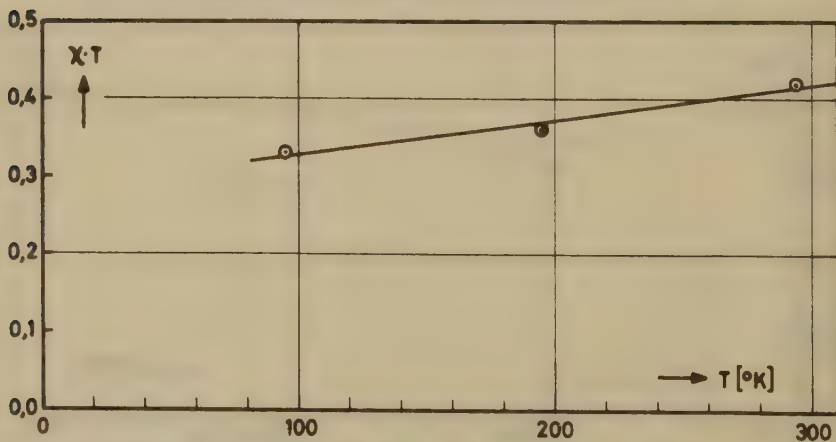


Abb. 14 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$

Tabelle 13

Suszeptibilitäten von $\text{Ti}(\text{ACAC})_3$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
293	1	1104	1091	1057	1278	1265	1231
293	2	1123	1125	1119	1297	1299	1293
195	1	1598	1576	1572	1772	1750	1746
195	2	1579	1585	1582	1753	1759	1756
95	1	3050	3006	3040	3224	3180	3214
95	2	3027	3031	3038	3201	3205	3212
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 174 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]							

Tabelle 14

Magnetische Daten von $\text{Ti}(\text{ACAC})_3$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ (Mwt) [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
293	1258 ± 27	$1,73 \pm 0,02$	0,369	0,41	
195	1756 ± 16	$1,66 \pm 0,01$	0,342	0,40	-34
95	3206 ± 26	$1,57 \pm 0,01$	0,305	0,41	

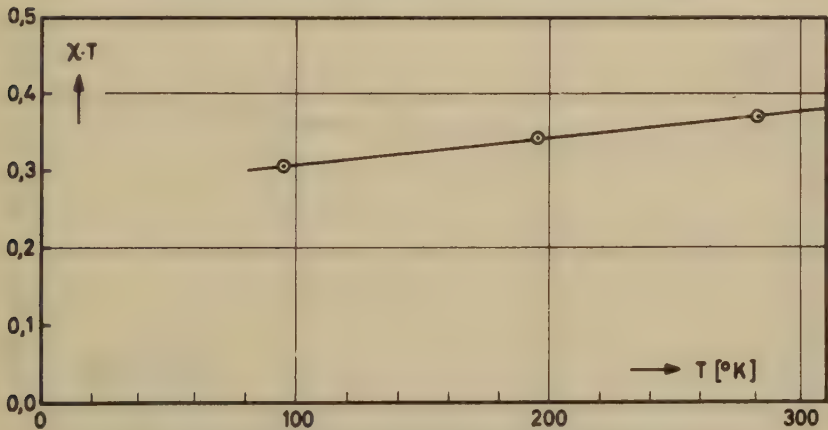


Abb. 15 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{Ti}(\text{ACAC})_3$

Tabelle 15

Suszeptibilitäten von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
293	1	1185	1184	1175	1356	1355	1346
293	2	1196	1182	1190	1367	1353	1361
195	1	1693	1696	1673	1864	1867	1844
195	2	1725	1733	1728	1896	1904	1899
95	1	3429	3446	3414	3600	3617	3585
95	2	3546	3506	3486	3717	3677	3657
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 171 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]							

Tabelle 16

Magnetische Daten von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ (Mwt) [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
293	1356 ± 10	$1,79 \pm 0,01$	0,397	0,43	
195	1879 ± 30	$1,72 \pm 0,02$	0,366	0,41	-22
95	3642 ± 66	$1,67 \pm 0,02$	0,346	0,43	

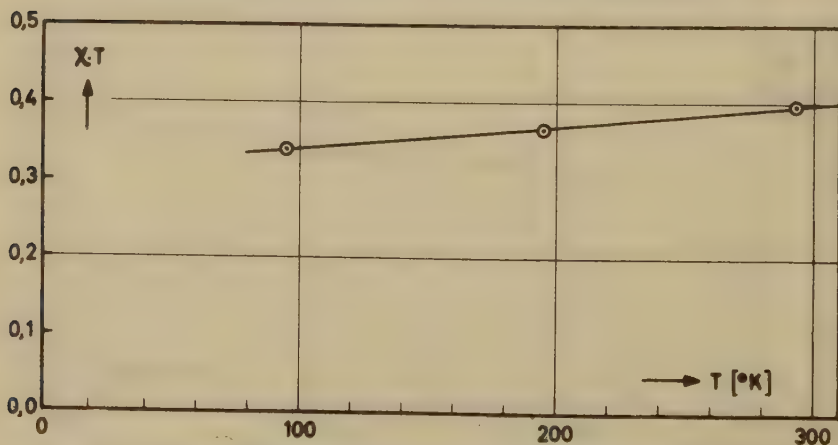


Abb 16 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$

Tabelle 17

Suszeptibilitäten von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
293	1	1046	1037	1036	1250	1241	1240
293	2	1044	1039	1036	1248	1243	1240
195	1	1439	1433	1420	1643	1637	1624
195	2	1436		1425	1640		1629
95	1	3057	3016	2980	3261	3220	3184
95	2	3018	2979	3056	3222	3183	3260
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 204 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]							

Tabelle 18

Magnetische Daten von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ (Mwt) [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
293	1244 ± 6	1,71 ± 0,01	0,364	0,40	
195	1635 ± 11	1,60 ± 0,01	0,319	0,37	-29
95	3222 ± 39	1,57 ± 0,01	0,306	0,40	

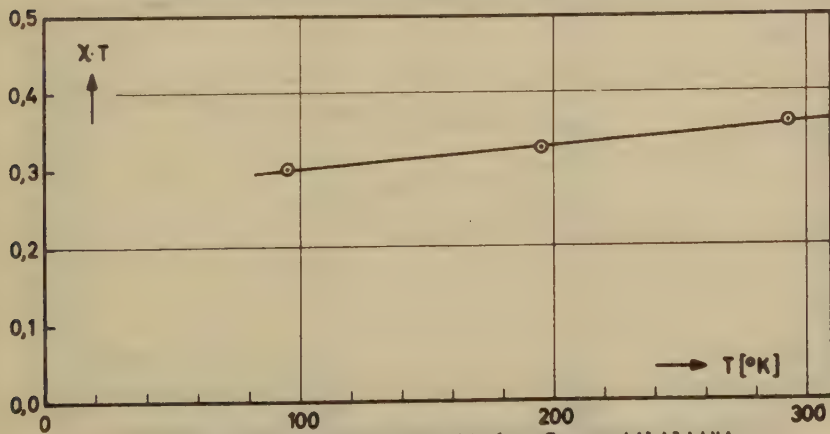


Abb. 17 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$

Tabelle 19

Suszeptibilitäten von $\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
291	1	1205	1189	1238	1312	1296	1345
291	2	1213	1219	1236	1320	1326	1343
195	1	1725	1738	1775	1832	1845	1882
195	2	1709	1748	1746	1816	1855	1853
95	1	3451	3429	3452	3558	3536	3559
95	2	3390	3428	3434	3497	3535	3541

Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 107 \cdot 10^{-6}$ [cm³]

Tabelle 20

Magnetische Daten von $\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ (Mwt) [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	● [°]
291	1324 ± 28	1,76 ± 0,02	0,389	0,41	
195	1847 ± 35	1,70 ± 0,02	0,360	0,40	-22
95	3538 ± 40	1,65 ± 0,01	0,336	0,41	

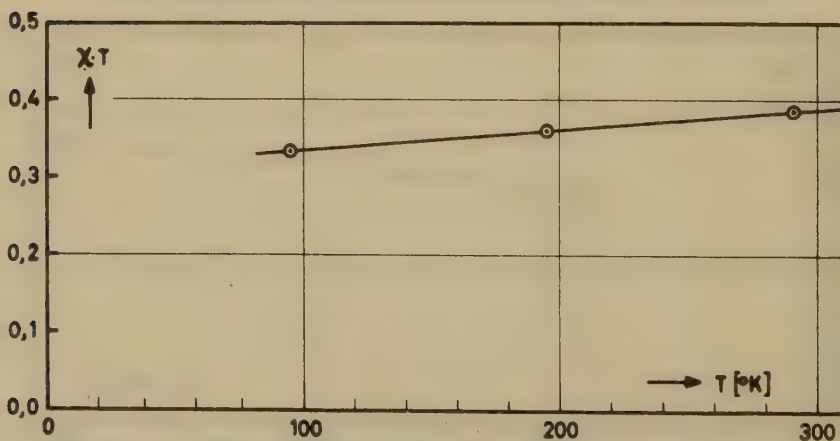


Abb. 18 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Tabelle 21

Suszeptibilitäten von $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
294	1	935	918	906	1165	1148	1136
294	2	917	919	915	1147	1149	1145
294	3	882	879	876	1112	1109	1106
195	1	1290	1265	1258	1520	1495	1488
195	2	1251	1267	1271	1481	1497	1501
195	3	1208	1219	1209	1438	1449	1439
95	1	2312	2313	2343	2542	2543	2573
95	2	2302	2353	2328	2532	2583	2558
95	3	2357	2339	2343	2587	2569	2573
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 230 \cdot 10^{-6} \text{ [cm}^3\text{]}$							

Tabelle 22

Magnetische Daten von $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6 (\text{Mwt})$ [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
294	1135 ± 30	1,64 ± 0,02	0,335	0,41	
195	1479 ± 41	1,52 ± 0,02	0,288	0,39	-65
95	2562 ± 30	1,40 ± 0,01	0,243	0,41	

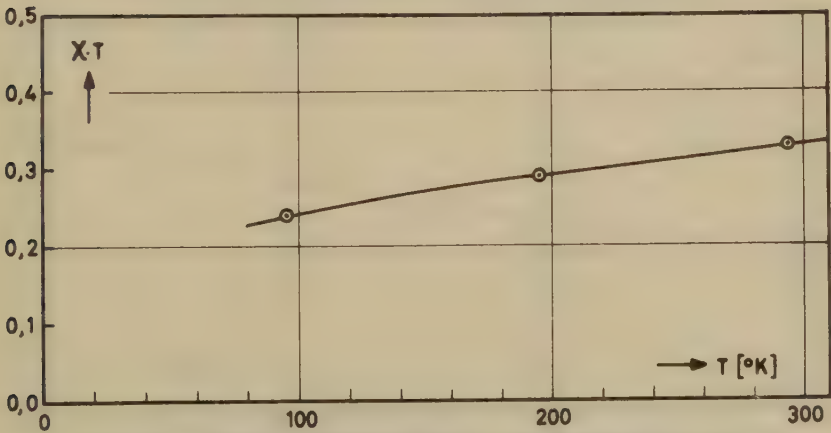


Abb. 19 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 23

Suszeptibilitäten von $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{RbCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

T [°K]	Ans	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]			$\chi_M^p \cdot 10^6$ [cm ³]		
		9 Amp	10 Amp	11 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
295	1	987	1023	1005	1192	1228	1210
295	1		967	1017		1172	1222
295	2	1014	995	976	1219	1200	1181
295	2	977	972	981	1182	1177	1186
195	1	1259	1292		1464	1497	
195	1		1272	1322		1477	1527
195	2	1329	1293	1269	1534	1498	1474
195	2	1365	1328	1329	1570	1533	1534
95	1	2450	2485	2495	2655	2690	2700
95	1	2460	2438	2475	2665	2643	2680
95	2		2483	2498		2688	2703
95	2	2593	2635	2631	2798	2840	2836
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 205 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]							

Tabelle 24 Magnetische Daten von $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{RbCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

T [°K]	$\chi_M^p \cdot 10^6$ (Mwt) [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
295	1197 ± 31	$1,69 \pm 0,02$	0,353	0,46	
195	1508 ± 62	$1,54 \pm 0,02$	0,294	0,43	-87
95	2516 ± 100	$1,39 \pm 0,03$	0,239	0,46	

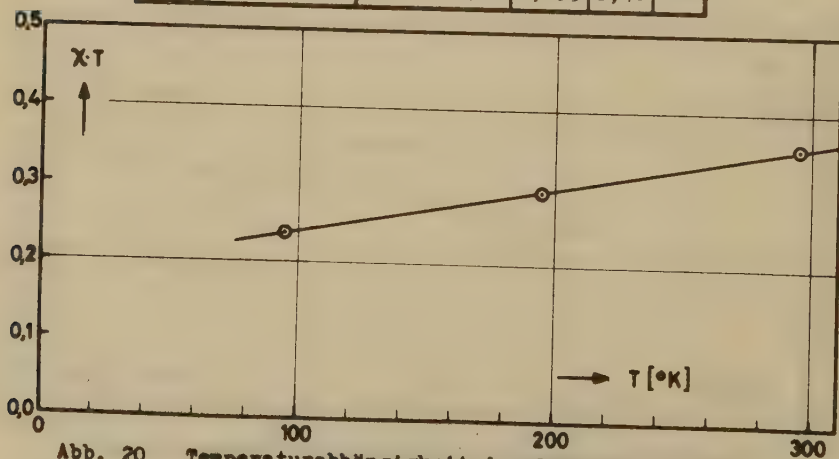


Abb. 20 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{RbCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 25

Suszeptibilitäten von $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

T [°K]	Ansatz	$\chi_M^{\text{ges}} \cdot 10^6$ [cm ³]				$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ [cm ³]			
		8 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp	8 Amp	9 Amp	10 Amp	11 Amp
294	1		1020	1022	1033		1139	1141	1152
294	2	1040	1026	1045	1032	1159	1145	1164	1151
195	1		1337	1362	1388		1456	1481	1507
195	2	1367	1346	1375	1374	1486	1465	1494	1493
95	1		1915	1949	1937		2034	2068	2056
95	2	1928	1929	1940	1923	2047	2048	2059	2042
Korrektur $\chi_M^{\text{dia}} = 119 \cdot 10^{-6}$ [cm ³]									

Tabelle 26

Magnetische Daten von $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

T [°K]	$\chi_M^{\text{p}} \cdot 10^6$ (Mwt) [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	$\chi \cdot T$	K	θ [°]
294	1150 ± 14	$1,65 \pm 0,01$	0,338	0,52	
195	1483 ± 27	$1,53 \pm 0,01$	0,289	0,52	-159
95	2050 ± 18	$1,25 \pm 0,01$	0,195	0,52	

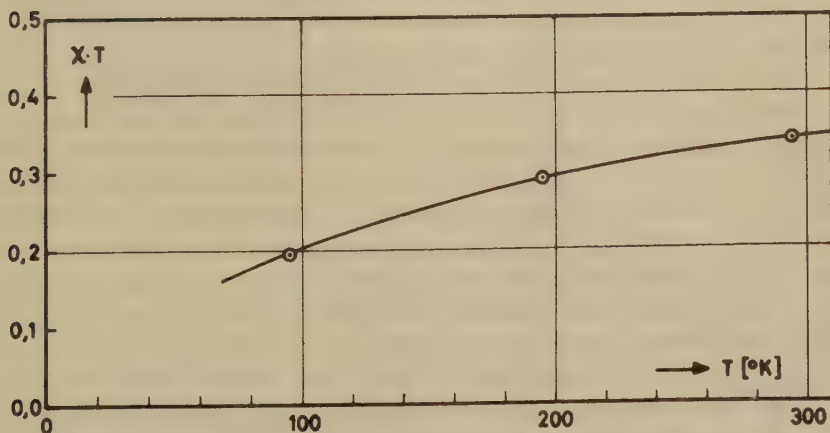


Abb. 21 Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

D Spektralphotometrische Messungen

1. Absorptionsspektren der Lösungen

a) Meßwerte

Der Wert des molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten wurde mit Hilfe des Beerschen Gesetzes aus den Extinktionswerten E berechnet, die am Unicam-Spektralphotometer S.P. 500 abgelesen wurden:

$$\lg \frac{I_0}{I} = E = \epsilon \cdot c \cdot d$$

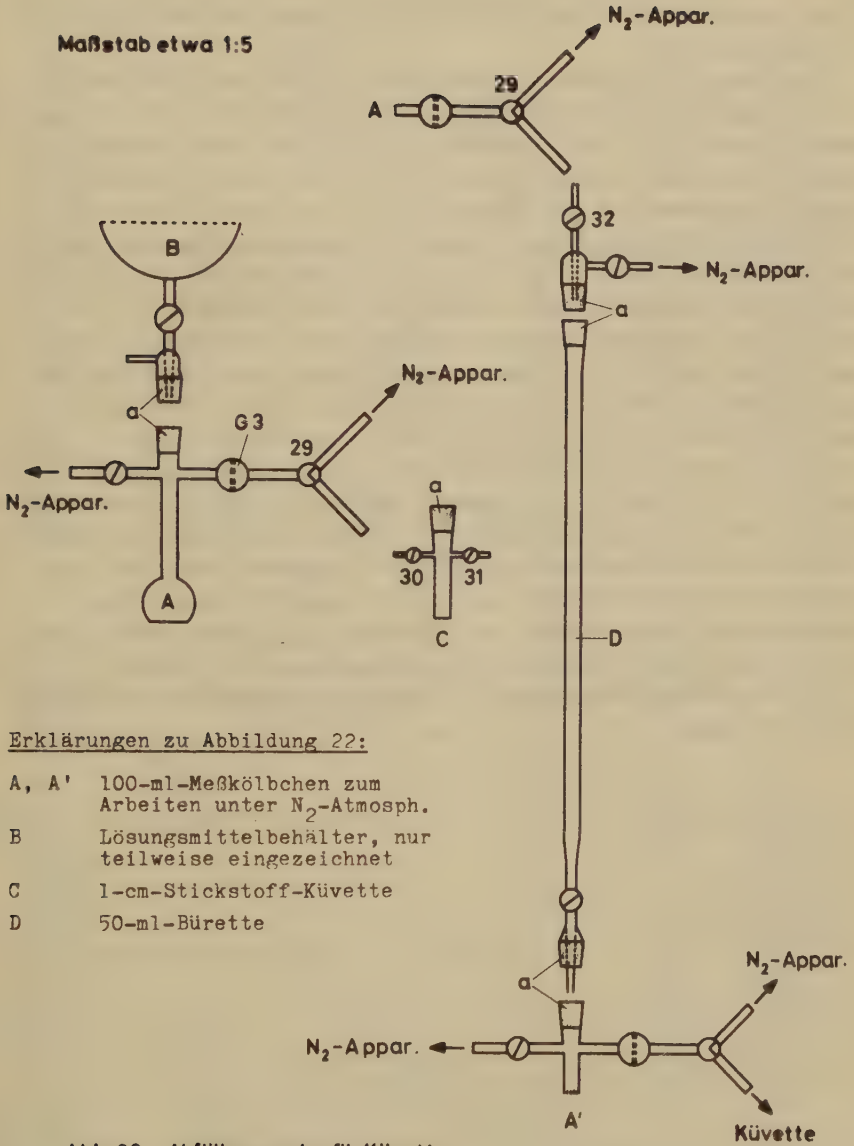
- I = Intensität des eintretenden Lichts
- I = Intensität des austretenden Lichts
- E = Extinktion
- ϵ = molarer, dekadischer Extinktionskoeffizient
- c = Konzentration in Mol/Liter
- d = Schichtdicke in cm

b) Bereitung der Lösungen

Die Lösungen werden in besonders konstruierten Meßkölbchen unter Stickstoffatmosphäre in sauerstofffreien und - wenn nötig - wasserfreien Lösungsmitteln bereitet.

Das mit der Stickstoffapparatur (Abb. 1a) in der aus Abb. 22 ersichtlichen Weise verbundene Meßkölbchen A wird mit der Küvette C durch mehrmaliges Evakuieren und Füllen mit Inertgas sauerstoff- und feuchtigkeitsfrei gemacht. Unter strömendem N_2 füllt man durch den NS 14,5 die zu messende Substanz ein und verbindet das Kölbchen unter strömendem Stickstoff mit dem Auslauf des Vorratsgefäßes B. In dieses Gefäß wurde in geeigneter Weise (s.u.) sauerstoff- und gegebenenfalls wasserfreies Lösungsmittel destilliert. Man füllt das Meßkölbchen A bis zur Marke auf, nimmt es von dem Vorratsgefäß B ab und verschließt es möglichst schnell unter strömendem Inertgas. Nachdem sich die Substanz vollständig gelöst hat, drückt man die Lösung durch die Fritte (G 3) in die Küvette. Hahn 31 (vgl. Abb. 22) muß dabei zum Druckausgleich ab und zu kurz ge-

Maßstab etwa 1:5



Erklärungen zu Abbildung 22:

- A, A' 100-ml-Meßkölbchen zum Arbeiten unter N₂-Atmosph.
- B Lösungsmittelbehälter, nur teilweise eingezeichnet
- C 1-cm-Stickstoff-Küvette
- D 50-ml-Bürette

Abb. 22 Abfüllapparatur für Küvetten

öffnet werden. Hahn 29 und 30 werden geschlossen, sobald die Küvette gefüllt ist.

Um verdünntere Lösungen anzusetzen, verbindet man eine Bürette C in der aus Abb. 22 ersichtlichen Weise einerseits mit der Stickstoffapparatur (Abb. 1a), andererseits mit Hilfe eines kurzen Stücks PVC-Schlauch mit dem Kölbchen A, das mit der zu verdünnenden Lösung gefüllt ist. An den unteren NS 14,5 der Bürette setzt man ein leeres Meßkölbchen A' an, evakuiert das ganze System bei geschlossenem Hahn 29 und füllt es mit Inertgas. Aus A wird dann mit Schutzgas Lösung in die Bürette gedrückt. Nach Verschließen von Hahn 32 läßt man die gewünschte Menge von der zu verdünnenden Lösung (meist 10 ml) in A' fließen und füllt aus Kolben B in der oben beschriebenen Weise mit reinem Lösungsmittel bis zur Marke auf. Nach gründlichem Mischen wird die Küvette gefüllt (s.o.).

$\text{TiCl}_3 \cdot 4$ IPA wurde in Isopropanol, $\text{TiCl}_3 \cdot 4$ SBA in sekundärem Butanol, $\text{TiCl}_3 \cdot 4$ CHA in Cyclohexanol und $\text{TiCl}_3 \cdot 3$ THF in Tetrahydrofuran gelöst. Von dem Oxalatokomplex wurde eine wäßrige und von dem Acetylacetonat eine methanolische Lösung gemessen. Sämtliche organischen Lösungsmittel erhält man durch Kochen mit wasserfreiem Titantrichlorid sauerstoff- und wasserfrei. Das Wasser wurde durch 15-stündiges Kochen im Stickstoffstrom sauerstofffrei gemacht.

Die Abbildungen 23-28 geben die Absorptionsspektren der Lösungen bei 20°C wieder.

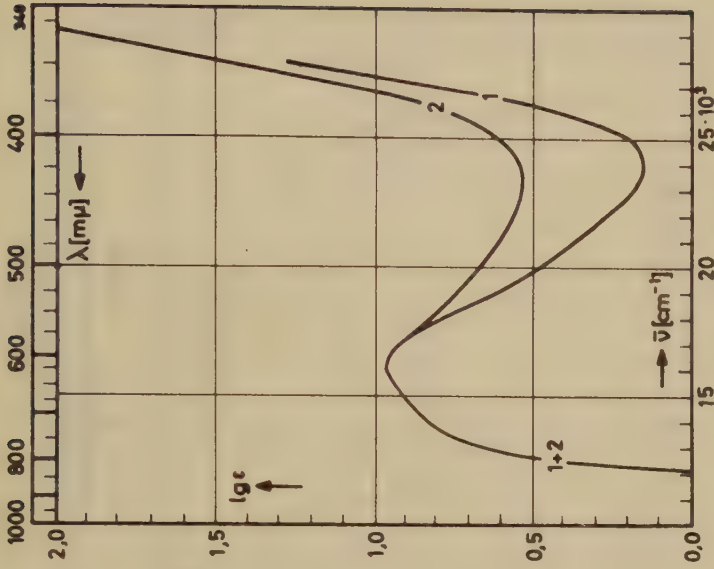


Abb. 24

Absorptionsspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{SBA}$
 $c = 0,021$ (Kurve 1) u. $0,005 \text{ M/l}$ (Kurve 2)
 Lösungsmittel: SBA

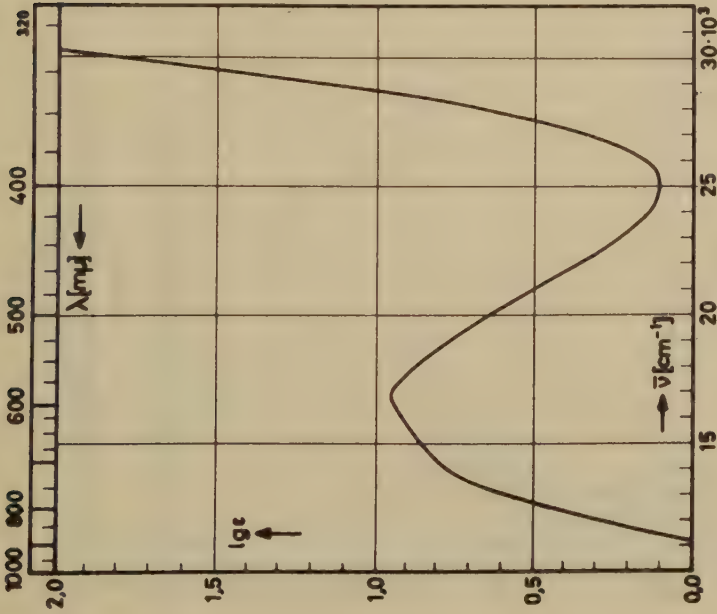


Abb. 23

Absorptionsspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{IPA}$
 $c = 0,019; 0,011$ u. $0,006 \text{ M/l}$
 Lösungsmittel: IPA

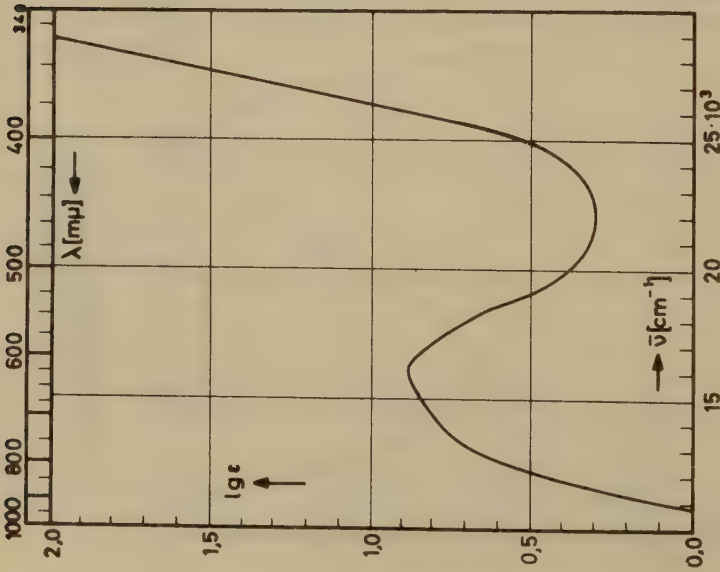


Abb. 25
Absorptionsspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{CHA}$
 $c = 0,013$ u. $0,008$ M/l
Lösungsmittel: CHA

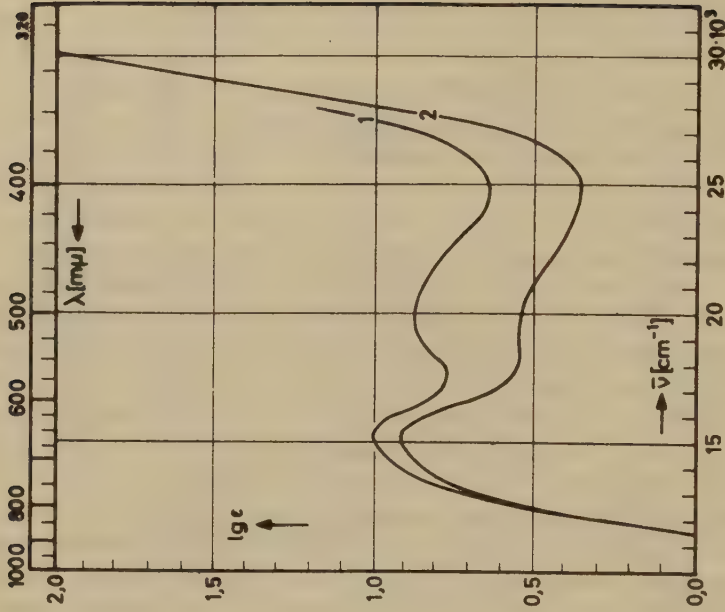


Abb. 26
Absorptionsspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$
 $c = 0,090$ (Kurve 1), $0,028$ u. $0,009$ M/l (Kurve 2)
Lösungsmittel: THF

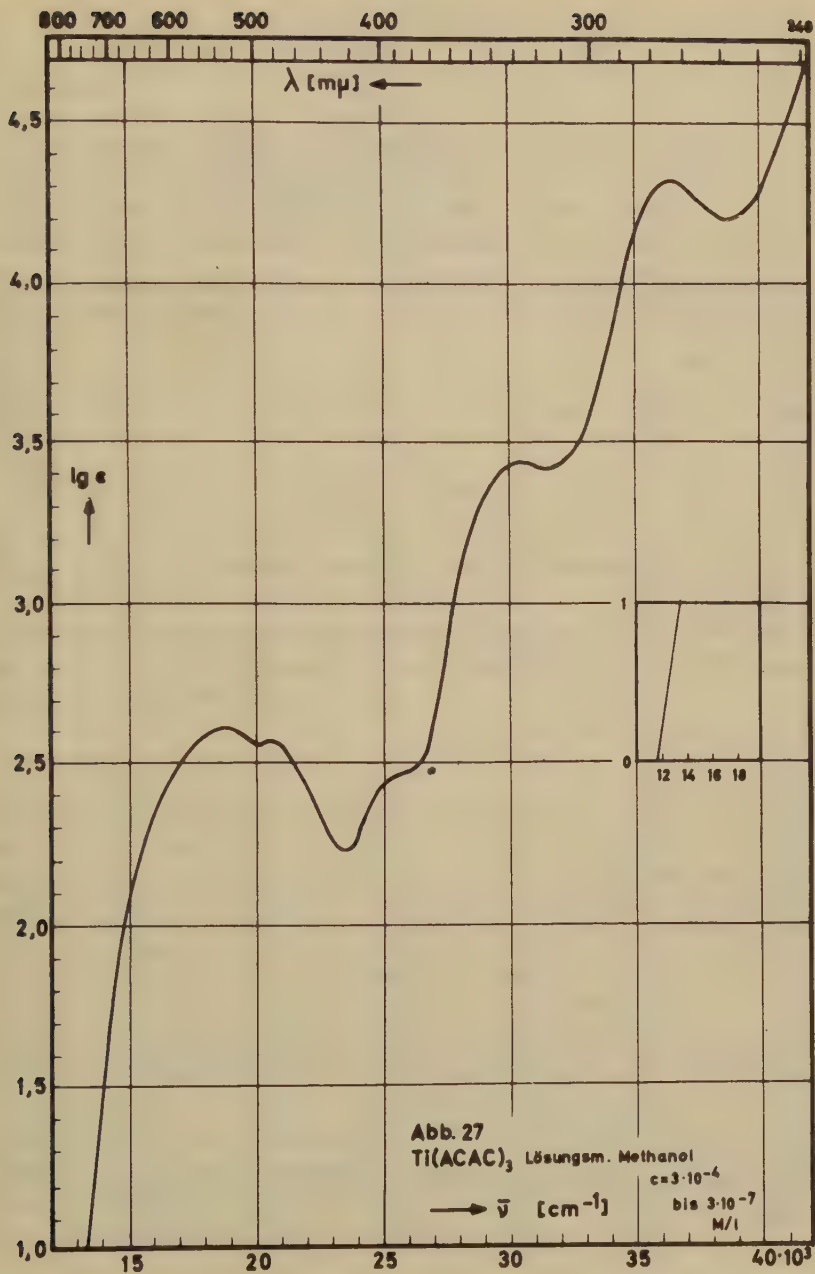
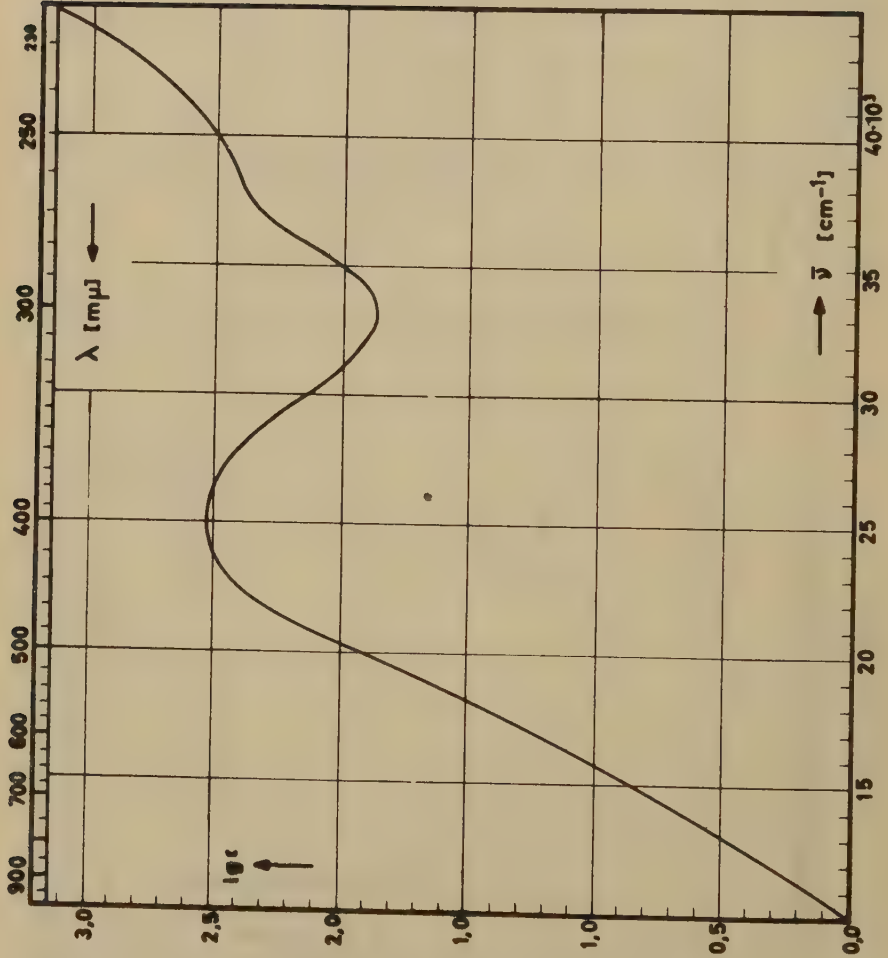


Abb. 28
Absorptions-
spektrum von
 $\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
 $c = 0,028 \text{ M/l}$
0,003 "
0,0006 "
Lösungsmittel:
aqua. bidest.



2. Remissionsspektren der Kristalle

a) Meßwerte

Diese Spektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II mit Remissionsansatz RA 2 gemessen.

Nach der zuerst von SCHUSTER [38] und später von KUBELKA und MUNK [39] für diffuse Reflektionsphänomene in lichtstreuenden Schichten abgeleiteten Beziehung wurden aus den am Meßgerät abgelesenen Remissionsgraden R (in %) die Werte für $f(R)$ berechnet:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \text{prop.} \cdot k = \frac{k}{S}$$

Dabei ist

$$R = \frac{\Phi_{\text{refl.}x}}{\Phi_{\text{refl.} \text{Standart}}}$$

das auf einen nicht-absorbierenden Standart bezogene relative, spektrale, diffuse Reflektionsvermögen, k der durch $\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-ks}$ definierte Absorptionskoeffizient und S der von der Wellenlänge unabhängige Streukoeffizient des untersuchten Stoffes x (vgl. KORTUM und SCHREYER [40]).

b) Bereitung der Meßproben

Die Remissionsschalen (Zeiss) füllt man in einer mit Stickstoff gefüllten Glovebox (s. Kap. II-A-2 mit Abb. 1b) mit den im Achatmörser fein zerriebenen Proben. Auf den Rand der Remissionsschalen trägt man etwas Schliffett auf und deckt sie mit einer Quarzglasplatte ab. Die Standartsubstanz (BaSO_4) befindet sich in einer zweiten Remissionsschale, die mit einer Quarzglasplatte von der gleichen Qualität wie die oben erwähnte abgedeckt wird.

Wegen ihrer verhältnismäßig geringen Farbintensität konnten die Komplexe der Alkohole, der Tetrahydrofurankomplex, das Titan(III)-hexaquochlorid und -bromid, sowie $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ unverdünnt gemessen werden. Der intensiver gefärbte Oxalatokomplex wurde mit 3 Gewichtsteilen BaSO_4 vermischt. Die Korngröße der Präparate lag zwischen 4 und 8 μ .

Die Abbildungen 29-36 geben die Meßergebnisse wieder.

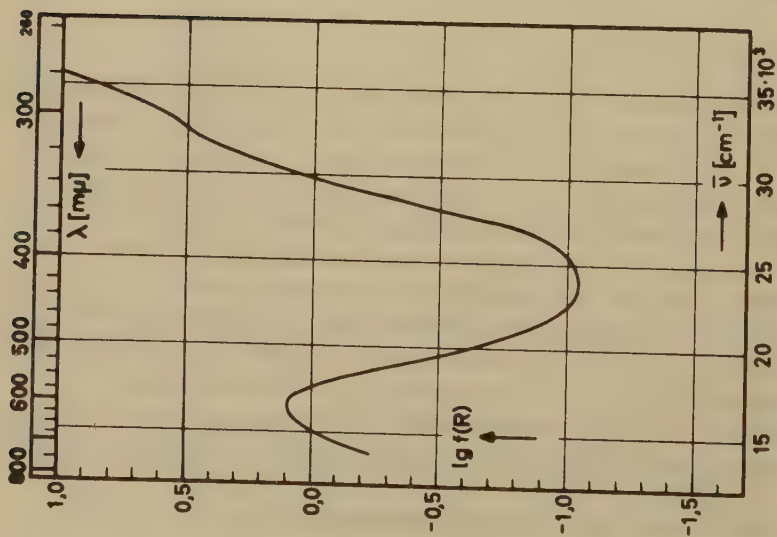


Abb. 29

Remissionsspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{IPA}$
(unverdünnt)

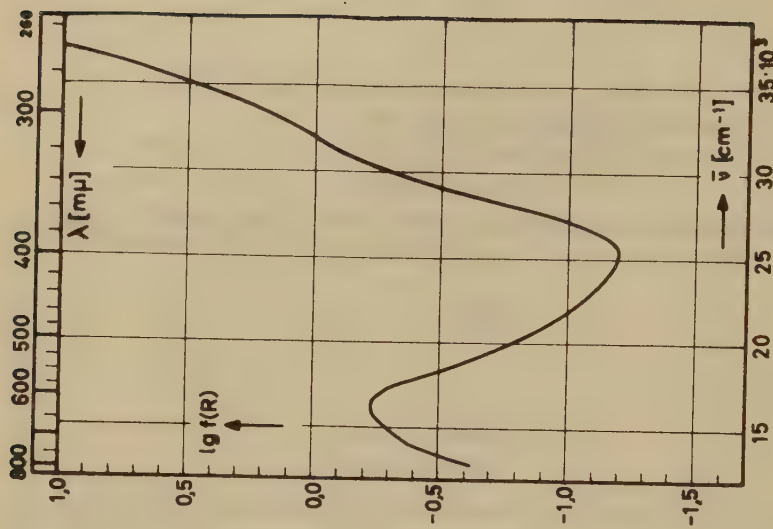


Abb. 30

Remissionsspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{SBA}$
(unverdünnt)

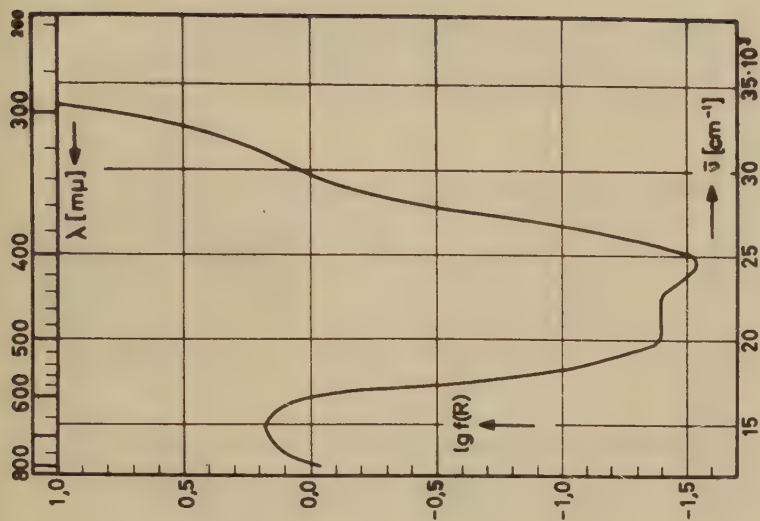


Abb. 32

Remissionsspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$
(unverdünn)

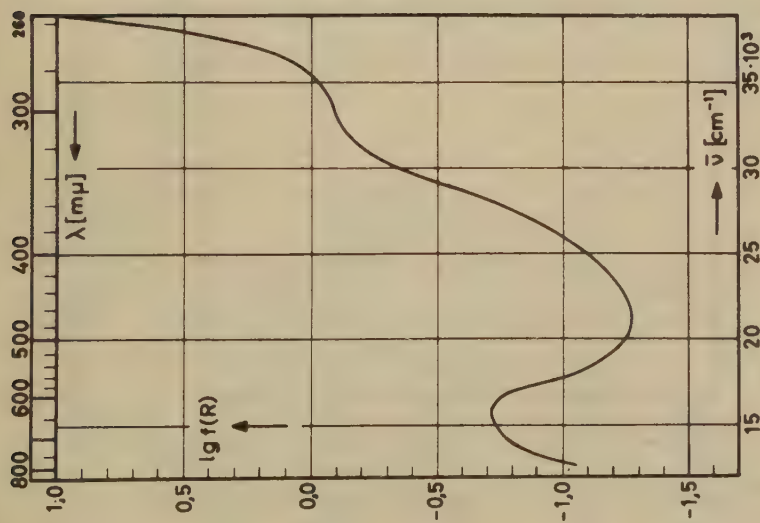
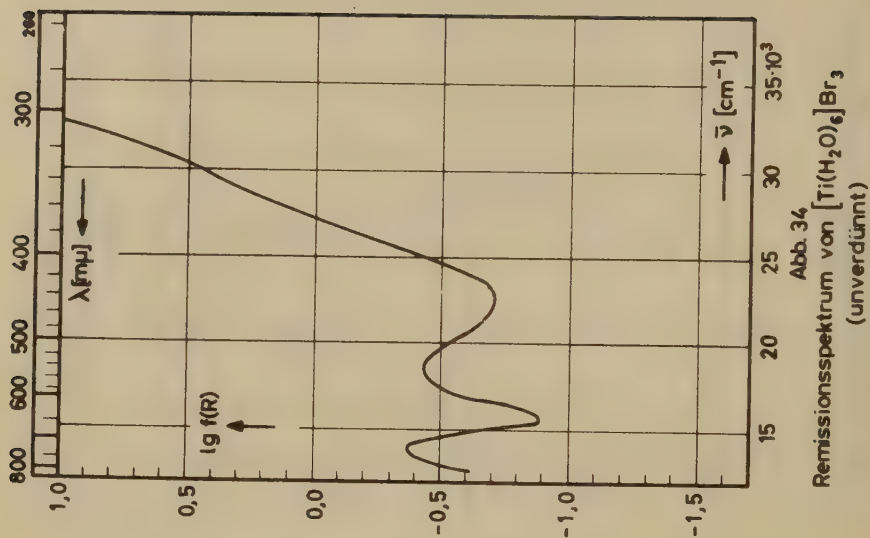
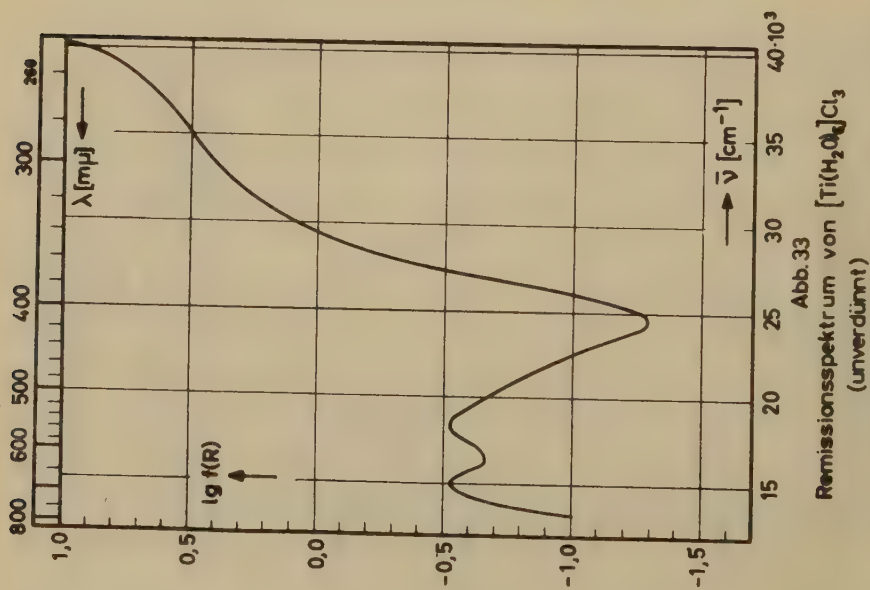


Abb. 31

Remissionsspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{CHA}$
(unverdünn)



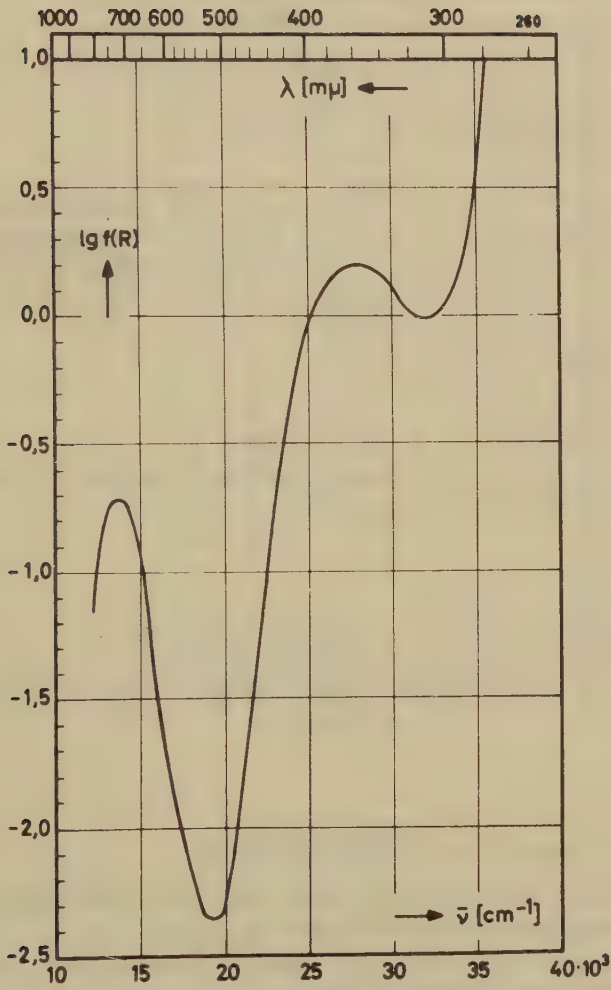


Abb. 35
Remissionspektrum von $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (unveränd.)

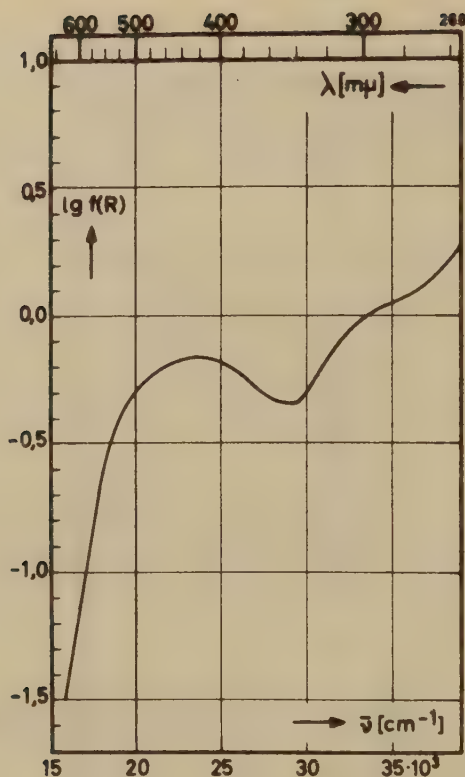


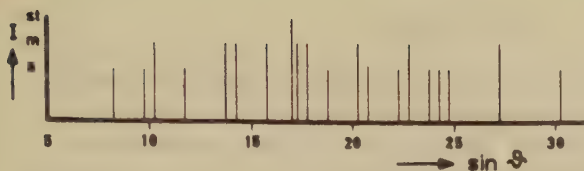
Abb. 36

Remissionsspektrum von
 $\text{NH}_4[(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$
 (1:3 mit BaSO_4 verdünnt)

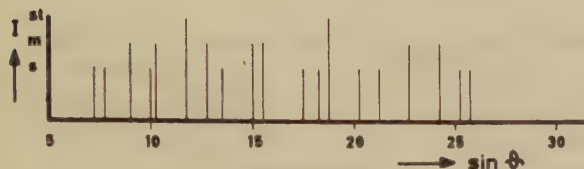
E Röntgendiagramme

Von je zwei Ansätzen aller neudargestellten Substanzen wurden Pulverdiagramme nach Scherrer-Debye angefertigt. Da die Aufnahmen gleicher Verbindungen identisch waren, wurde von jedem Komplex nur von dem am besten gelungenen Negativ ein Diagramm (Abb. 35) gezeichnet.

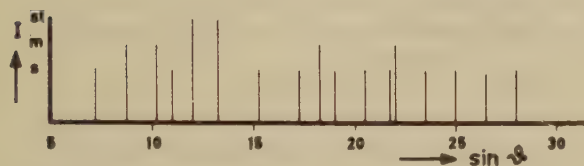
Für die Röntgenaufnahmen verwendet man aus einem Spezialglas gefertigte Markröhrchen (Siemens-Halske-AG.) mit einem Durchmesser von 0,5 mm. Sie werden in der Glovebox (s. Kap. II-A-2 mit Abb. 1b) unter Stickstoffatmosphäre gefüllt und außerhalb der Box mit einer Streichholzflamme schnell zugeschmolzen.



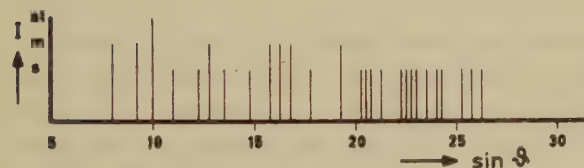
$\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$



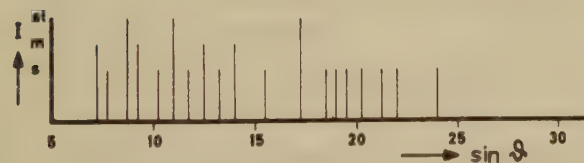
$\text{TiBr}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$



$\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ SBA}$



$\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ CHA}$



$\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$

Abb. 37 Röntgendiagramme

Die Aufnahmen wurden in einer Scherrer-Debye-Kammer nach der Pulvermethode mit $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ -Strahlung und Nickelfilter gemacht.

Der Abstand r vom Mittelpunkt des Durchstoßpunktes bis zur jeweiligen Linie wurde auf 0,5 mm genau ausgemessen und der Abbeugwinkel δ nach der Gleichung

$$\vartheta = \frac{2r - 0,5}{2}$$

berechnet. Diese Beziehung folgt aus dem Durchmesser der Kammer (5,73 cm), wodurch ein Linienabstand auf dem Filmstreifen von 0,5 mm einem Winkel von $\vartheta=1^\circ$ entspricht. Von den ausgemessenen Strecken muß der Durchmesser des Markröhrchens (0,5 mm) abgezogen werden.

Die geschätzten Intensitäten der Linien werden mit st = stark, m = mittelstark und sch = schwach bezeichnet. Wegen des starken Untergrundes, den Titanverbindungen mit von einer Kupferantikathode erzeugten Röntgenstrahlung stets ergeben, wurde keine weitergehende Unterteilung der Intensitäten vorgenommen.

Die sehr linienreichen Diagramme erlauben keine quantitativen Aussagen. Dazu müßten goniometrische Messungen an Einkristallen unternommen werden.

III THEORETISCHER TEIL

=====

1. Magnetismus

Das freie Titan(III)-Ion besitzt die Elektronenkonfiguration

$$(1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6) 3d^1.$$

Alle Schalen außer der 3d-Schale sind abgeschlossen. Nach der reinen Spinformel

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1)} \quad [\text{B.M.}] \quad (8)$$

ist daher ein Magnetismus zu erwarten, der 1,73 B.M. entspricht.

In einem Ligandenfelde oktaedrischer Symmetrie spaltet der fünffach entartete 2D -Term des Titan(III)-Ions in einen dreifach entarteten ${}^2T_{2g}$ -Term und einen zweifach entarteten 2E_g -Term auf. Der tieferliegende ${}^2T_{2g}$ kennzeichnet den Grundzustand des Ti^{3+} -Ions. Auf Grund der Theorie sollte dieser Term bezüglich des Bahnmoments ein magnetischer sein, d.h. das Zentralion müßte einen etwas höheren Magnetismus besitzen, als nach der reinen Spinformel, Gl. (8) zu erwarten ist.

Für streng oktaedrische Titan(III)-Komplexe erhält man nach KOTANI [41] die Beziehung

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{8+(3x-8) e^{-3/2 x}}{x(2+e^{-3/2 x})} \quad x = \frac{A}{kT} \quad (9)$$

Spinbahnkopplungskonstante $A = 154 \text{ cm}^{-1}$ (für Ti^{3+})

Boltzmannkonstante $k = 0,6952 \text{ cm}^{-1}$

absolute Temperatur $T = 293^\circ\text{K}, 195^\circ\text{K}, 95^\circ\text{K}$

Setzt man die entsprechenden Zahlenwerte in Gl. (9) ein, so bekommt man die in Tabelle 27 aufgeführten Daten. Auf Grund von Gl. (9) wäre also nach KOTANI [41] bei Zimmertemperatur für streng oktaedrische Titan(III)-Komplexe ein effektives magnetisches Moment von etwa 1,9 B.M. und eine Weißsche Konstante Θ von ca. -250° zu erwarten.

Tabelle 27

Magnetische Daten für streng oktaedrische
Titankomplexe nach KOTANI [41] berechnet

T [°]	$\chi_M \cdot 10^6$ [cm ⁻¹]	μ_{eff}^2	μ_{eff} [B.M.]	θ [°]	$\frac{kT}{A}$	$\frac{A}{kT}$
293	1478	3,94	1,87		1,323	0,756
195	1837	2,89	1,70	-250	0,909	1,136
95	2168	1,66	1,29		0,435	2,332

Tabelle 28

Magnetische Suszeptibilitäten und effektive magnetische
Momente der untersuchten Verbindungen

Verbindungen	$\chi_M^p \cdot 10^6$ [cm ³]			μ_{eff} [B.M.]			θ [°]
	293°K	195°K	95°K	293°K	195°K	95°K	
TiCl ₃ ·4 IPA	1279	1707	3057	1,74	1,64	1,53	- 51
TiBr ₃ ·4 IPA	1275	1707	3026	1,74	1,64	1,53	- 52
TiCl ₃ ·4 SBA	1320	1756	3122	1,77	1,66	1,55	- 48
TiCl ₃ ·4 CHA	1364	1798	3153	1,79	1,72	1,27	- 59
TiCl ₃ ·3 THF	1407	1859	3494	1,82	1,71	1,64	- 41
Ti(ACAC) ₃	1258	1756	3206	1,73	1,66	1,57	- 34
[Ti(H ₂ O) ₆]Cl ₃	1356	1879	3442	1,79	1,72	1,67	- 22
[Ti(H ₂ O) ₆]Br ₃	1244	1635	3222	1,71	1,60	1,57	- 29
NH ₄ [Ti(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂]	1302	1847	3538	1,75	1,70	1,65	- 22
TiCl ₃ ·2 CsCl·H ₂ O	1145	1479	2562	1,64	1,52	1,40	- 65
TiCl ₃ ·2 RbCl·H ₂ O	1210	1508	2516	1,69	1,54	1,39	- 87
Ti ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ·10 H ₂ O	1150	1483	2050	1,65	1,53	1,25	-159

Tabelle 29

Suszeptibilitäten und effektive magnetische Momente verschiedener Autoren

Verbindung	T [°K]	$\chi_M^P \cdot 10^6$ [cm ³]	μ_{eff} [B.M.]	θ [°]	Autor
[Ti(ha) ₆]J ₃ ⁽⁺⁾	293	1350	1,78	- 22	HARTMANN, SCHLÄFER, HANSEN [6]
	197	1936	1,75		
	90	3790	1,66		
[Ti(NH ₃) ₆]Cl ₃ ⁽⁺⁾	293	1396	1,81	- 45	SCHLÄFER, SCHROEDER [9][10]
	200	1848	1,73		
	98	3218	1,59		
Ti(CN) ₃ · 5 KCN	294	1279	1,74	- 27	SCHLÄFER, GÖTZ [11]
	197	1823	1,70		
	93	3620	1,65		
K ₃ [TiF ₆]	296	1110	1,63	- 40	EHRlich ⁽⁺⁺⁾
	195	1540	1,56		
	90	3160	1,52		
TiCl ₃ · 2 HCON(CH ₃) ₂	293	1020	1,55	-175	EHRlich, SIEBERT [8]
	195	1291	1,42		
CaTi(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	300	1188	1,69	± 0	DUTTA-KOY, CHAKRA- VARTY, BOSE [12]
	200	1728	1,67		
	100	3369	1,65		
NH ₄ [Ti(SCN) ₄ (H ₂ O) ₂]	293	425	0,99	-	SUTTON [13]
NH ₄ [Ti(SCN) ₄]	293	412	0,99	-	SUTTON [13]
TiCl ₃ · D · H ₂ O ⁽⁺⁺⁺⁾	293	347	0,91	-	SUTTON [13]
TiBr ₃ · D · H ₂ O ⁽⁺⁺⁺⁾	293	330	0,88	-	SUTTON [13]
TiCl ₃ · 2 N(CH ₃) ₃	293	1199	1,68	-	ANTLER, LAUBENGAYER [14]

Anmerkungen zur Tabelle:

- +) effekt.magnet.Momente aus den Suszeptibilitäten nach der in dieser Arbeit verwendeten Beziehung (vgl. Kap. II-C-6) berechnet
- ++) Privatmitteilung an H.L.SCHLÄFER, effekt.magnet.Momente selbst berechnet (vgl.auch EHRlich,PIETZKA [7])
- +++) D = o-Phenylen-bismethyl-arsin

Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit dieser Theorie nicht überein. Selbst Komplexverbindungen, die als weitgehend oktaedrisch angesehen werden können, wie das von HARTMANN, SCHLÄFER und HANSEN [6] beschriebene Titan(III)-hexaharnstoff-jodid, das von SCHLÄFER und SCHROEDER [9] gemessene $[\text{Ti}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ und das in der vorliegenden Arbeit untersuchte $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ liegen mit ca. 1,8 B.M. niedriger. Besonders auffällig ist der Unterschied zwischen den von der Theorie geforderten und den experimentell gefundenen Weisschen Konstanten (vgl. Tabelle 27-29)⁽⁺⁾.

Von besonderem Interesse sind die Alkoholkomplexe des dreiwertigen Titans. Hier stehen zwei Konfigurationen zur Diskussion: $[\text{TiL}_4\text{Cl}_2]^+$ (L = Isopropanol, sekund. Butanol oder Cyclohexanol) mit angenähert oktaedrischer Symmetrie oder $[\text{TiL}_4]^{3+}$ mit tetraedrischer Symmetrie der Ligandenanordnung. Nun läßt sich zwar prinzipiell zwischen oktaedrischer und tetraedrischer Symmetrie auf Grund der magnetischen Daten unterscheiden. Bei oktaedrischer Symmetrie wäre nach KOTANI [41] ein erhöhtes magnetisches Moment zu erwarten (s.o.). Bei tetraedrischer Symmetrie wird bei Ti^{3+} -Komplexen der bezüglich des Bahnmoments nicht magnetische E-Term Grundterm. Das effektive magnetische Moment müßte bei Berücksichtigung der Wechselwirkung mit dem T_2 -Term etwa 1,7 B.M. betragen (vgl. FIGGIS [42]).

Nach der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Meßmethodik läßt sich aber nicht sagen, ob ein tetraedrischer Komplex vorliegt oder nicht. Das Feld des verwendeten Magneten ist zu schwach und die Kräfte, die Titan(III)-Komplexe in diesem Magnetfeld ausüben zu gering. Dadurch wird die Fehlergrenze zu hoch, die hier mit ca. 0,03 B.M. angenommen werden muß (vgl. Fehlerbetrachtung, Kap. II-C-7). Diese Ausführungen gelten in gleicher Weise für $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$.

⁺) Als Grund für die niedrigen magnetischen Momente des Titan(III)-hexafluorobromids müssen die chemischen Eigenschaften der Titan(III)-hexafluor-halogenide angenommen werden. Die Beständigkeit dieser Verbindungen nimmt vom Chlorid zum Jodid sehr stark ab. Während das Chlorid unter Inertgasatmosphäre praktisch unbegrenzt haltbar ist, hydrolysiert das Jodid innerhalb weniger Stunden mit seinem Kristallwasser. Da zwischen Darstellung und Messung immer eine Zeitspanne von ein bis zwei Tagen liegt, muß eine teilweise Hydrolyse des anfangs reinen Bromids angenommen werden (vgl. BRAUER [27]).

Die obigen Betrachtungen können auf einige in den Tabellen 28 und 29 aufgeführte Verbindungen nicht angewendet werden. Von den in dieser Arbeit untersuchten Stoffen sind das $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{RbCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindungen zeigen einen niedrigeren Magnetismus, als es die reine Spinformel (Gl.8) erfordert, und höhere Werte für die Weißsche Konstante Θ , als bisher bei Titan(III)-Komplexen beobachtet wurde. Daß es sich bei dem Oxalat um keine Koordinationsverbindung handeln würde, war von vornherein anzunehmen. Überraschend ist aber das Verhalten des Cäsium- und Rubidiums Salzes. Vor allem sollte das Cäsiumsalz genügend magnetisch verdünnt sein. Man findet jedoch auch bei anderen Verbindungen wie $\text{K}[\text{NiF}_3]$ und $\text{K}_2[\text{MnF}_5]$ verminderte magnetische Momente. Hier nimmt man einen sog. Kristallgitter-Antiferromagnetismus an (vgl. FIGGIS, LEWIS [43]), bei dem eine Spinwechselwirkung über zwischen den Zentralionen liegende Halogenionen stattfindet. Überraschend ist dabei, daß die Spinkopplung zwischen übernächsten Nachbarn oft ausgeprägter ist, als zwischen zwei direkt benachbarten Ionen oder Atomen (vgl. FIGGIS, LEWIS [43]). Ein weiteres Beispiel für diese Erscheinung ist MnO . Hier dient der Sauerstoff als Brücke.

Da $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und das entsprechende Rubidiums Salz nur im kristallinen Zustand existieren und in Lösung wieder in ihre Komponenten zerfallen (vgl. Kap. II-B-10a und 11a), sie also als Doppelsalze anzusehen sind, kann angenommen werden, daß auf Grund des Kristallbaues eine Spinwechselwirkung zwischen den Titanionen über Chlorionen als Brücken möglich ist. Schließlich deuten nach SELWOOD [44] auch die höheren Werte für die Weißsche Konstante auf Antiferromagnetismus hin. Das von EHRLICH und SIEBERT [8] beschriebene $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ kann ebenfalls als antiferromagnetische Verbindung angesehen werden (vgl. Tab. 29)

Ebenso wie ferromagnetische Stoffe besitzen auch die Antiferromagnetika einen Curiepunkt und eine von der Feldstärke abhängige Suszeptibilität. Leider ist in der vorliegenden Arbeit keine Aussage über die Feldstärkeabhängigkeit des Magnetismus möglich. Derartige Untersuchungen müßten mit einer genaueren Meßanordnung ausgeführt werden. Über den Curiepunkt kann nur soviel gesagt werden, als er, nach den Meßdaten zu schließen, wahrscheinlich unterhalb 95°K liegt (T_c von $\text{K}_2[\text{MnF}_5]$ liegt bei 80°K).

DUTTA-KOY, CHAKRAVARTY und BOSE [12] untersuchten die Tempera-

turabhängigkeit des Magnetismus des Cäsium-Titan-Alauns. Sie fanden für μ_{eff} bei Zimmertemperatur einen Wert von ca. 1,7 B.M., also erniedrigten Magnetismus, und schlossen daraus auf eine Spinwechselwirkung zwischen den Titanionen. Gleichzeitig erhalten sie eine Weißsche Konstante von 0° , d.h. eine Gültigkeit des Curieschen Gesetzes. Es ist nach den bisherigen Erfahrungen jedoch immer mit einem hohen Wert der Weißschen Konstanten zu rechnen, wenn Antiferromagnetismus vorliegt (s.o.). Tatsächlich haben die Verfasser dieser Arbeit nicht genügend auf Luftausschluß geachtet. Das geht aus der Darstellungsbeschreibung eindeutig hervor. Erwähnt werden soll dabei noch, daß der Verfasser der vorliegenden Arbeit während seiner Diplomarbeit die Beobachtung machte, daß von einem teilweise oxydierten Produkt stets sehr niedrige Weißsche Konstanten erhalten werden (vgl. GÖTZ [19]).

Eine Unterscheidung, ob es sich bei den von SUTTON [13] gemessenen Verbindungen (vgl. Tab. 29) um antiferromagnetische Stoffe handelt, oder ob sie lediglich wegen teilweiser Oxydation zu niedrige magnetische Momente aufweisen, läßt sich nicht treffen. Dazu fehlen die Messungen bei tieferen Temperaturen. Das gleiche gilt für das von ANTLER und LAUBENGAYER [14] untersuchte $TiCl_3 \cdot 2 N(CH_3)_3$.

Über das von SCHLÄFER und GÖTZ [11] beschriebene $Ti(CN)_3 \cdot 5 KCN$ läßt sich noch nichts endgültiges sagen. Hier müssen weitere Untersuchungsergebnisse abgewartet werden (vgl. auch Einleitung).

Der Schwefelstickstoffkomplex (vgl. Kap. II-B-13) ist diamagnetisch. Es handelt sich dabei also nicht um ein $2 TiCl_3 \cdot N_4S_4$ wie DAVIS [28] annimmt. Vielmehr muß diese Verbindung nach WÖBLING [29] als $TiCl_4 \cdot N_4S_4$ aufgefaßt werden.

2. Spektren

Die Absorptions- und Remissionsspektren geben ebensowenig Aufschluß über den Bau der Alkoholkomplexe des dreiwertigen Titans wie die magnetischen Messungen. Eins ist jedoch sicher: die Lage der Maxima der Absorptions- und Remissionsspektren dieser Komplexe, sowie die Farbe der Lösungen und der Kristalle ist gleich. Es kann deshalb angenommen werden, daß diese Verbindungen in Lösung und im festen Zustand praktisch die gleiche Konstitution besitzen. Sie

Tabelle 30

Maxima und Intensitäten der Absorptionsspektren und Maxima der Remissionsspektren

Verbindung	gelöst in	Absorption			Remission	
		λ_{Max} [m μ]	$\bar{\nu}_{\text{Max}}$ [cm $^{-1}$]	lg ϵ	[m μ]	[cm $^{-1}$]
TiCl $_3$ ·4 IPA	Isopropanol	595	16700	0,96	595 (315)	16700 (31700)
TiCl $_3$ ·4 SBA	sekund. Butanol	620	16100	0,96	620 (315)	16100 (31700)
TiCl $_3$ ·4 CHA	Cyclohexanol	620	16100	0,89	620 (315)	16100 (31700)
TiCl $_3$ ·3 THF	Tetrahydrofuran	660	15200	1,00 (1)	660	15200
				0,91 (2)	(465)	(21500)
		505	19800	0,88 (1)	(325)	(30800)
				0,54 (2)		
ACAC (vgl. SONE [45])	-	275	36360	4,00	-	-
Ti(ACAC) $_3$	CH $_3$ OH	535	18700	2,61		
		485	20600	2,57		
		(392)	(25500)	2,57	-	-
		328	30500	3,43		
		274	36500	4,32		
NH $_4$ [Ti(C $_2$ O $_4$) $_2$ (H $_2$ O) $_2$]	Wasser	400 (265)	25000 (37700)	2,53 2,48	425 (290)	23500 (34500)
TiCl $_3$ ·2 CsCl·H $_2$ O	-	-	-	-	720 355	13900 28200
[Ti(H $_2$ O) $_6$]Cl $_3$ ⁽⁺⁾	Wasser	492	20325	0,50	665 545 (300)	15000 18300 (33300)
[Ti(H $_2$ O) $_6$]Br $_3$	-	-	-	-	720 540	13900 18500
[Ti(H $_2$ O) $_6$] $_2$ (SO $_4$) $_3$ ⁽⁺⁾	Wasser	492	20325	0,50	-	-
[Ti(ha) $_6$]J $_3$ ⁽⁺⁺⁾	Wasser, CH $_3$ OH	645	15500	0,9	625	16000
		580	17250	0,9	555	18000
CsTi(SO $_4$) $_2$ ·12 H $_2$ O ⁽⁺⁺⁾	Kristallspektrum: $\lambda_{\text{Max}} = 510$ m μ ; $\bar{\nu}_{\text{Max}} = 19600$ cm $^{-1}$					

Anmerkungen zur Tabelle:

+) Bezüglich Absorptionsspektrum vgl. HARTMANN, SCHLÄFER [1]

++) vgl. HARTMANN, SCHLÄFER, HANSEN [6]

Die Zahlen (1)(2) hinter lg ϵ bei TiCl $_3$ ·3 THF bedeuten die Kurven 1 und 2 von Abb. 26 (vgl. Kap. D-1).

In Klammern gesetzte Werte von λ_{Max} und $\bar{\nu}_{\text{Max}}$ stammen von Inflektionen und sind nicht exakt zu bestimmen.

zeigen im sichtbaren Bereich des Spektrums eine Bande, die eine unsymmetrische Struktur hat (vgl. Abb. 23-25 und 29-31 und Tab. 29).

Auch über den Bau von $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ geben die Spektren keinen Aufschluß. Im Absorptionsspektrum von Lösungen größerer Konzentration werden zwei getrennte Maxima bei 660 und 505 $\text{m}\mu$ mit einem Abstand von 4600 cm^{-1} beobachtet (vgl. Abb. 26). Das Maximum bei 660 $\text{m}\mu$ ist im Remissionsspektrum wiederzufinden. Die Inflektion im Remissionsspektrum liegt jedoch im Gegensatz zu dem zweiten Maximum des Absorptionsspektrums bei niedrigeren Wellenlängen (460-470 $\text{m}\mu$) (vgl. Abb. 32).

Zur Diskussion stehen als Konstitutionsformeln für $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ eine nicht-ionische Form $[\text{Ti}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$ mit näherungsweise oktaedrischer Symmetrie und eine ionische Form $[\text{Ti}(\text{THF})_3\text{Cl}]^{2+}$ mit angenähert tetraedrischer Konfiguration. Beide Formen sind, nach den Spektren zu schließen, zulässig. Die verhältnismäßig große Aufspaltung im sichtbaren Bereich deutet auf eine Symmetrie hin, die niedriger als kubisch ist.

Besonders interessant ist der Verlauf des Absorptionsspektrums. Es sieht so aus, als ob mit geringerwerdender Konzentration in Lösungen von Tetrahydrofuran ein Komplex der Form $[\text{Ti}(\text{THF})_4]\text{Cl}_3$ oder $[\text{Ti}(\text{THF})_6]\text{Cl}_3$ entstehen würde. Da diese Tetrahydrofuranverbindung wie die meisten Titan(III)-Komplexe nur schwach absorbiert und nur Stickstoffküvetten für 1 und 4 cm Schichtdicke zur Verfügung standen, konnte dieser Effekt nicht nach größeren Verdünnungen hin untersucht werden.

Die Absorptionsspektren des Titan(III)-acetylacetonats und des Ammonium-dioxalato-diaquo-titanat(III) besitzen erwartungsgemäß hohe Intensitäten. Wegen der erniedrigten Symmetrie werden im sichtbaren Bereich des $\text{Ti}(\text{ACAC})_3$ -Spektrums zwei Maxima und eine Inflektion bei 535, 485 und ca. 390 $\text{m}\mu$ beobachtet, die $d \rightarrow d$ - Übergängen am Zentralion zuzuordnen sind. Eine weitgehende Übereinstimmung ist im kurzwelligen Teil dieses Spektrums mit dem Spektrum des $\text{Cr}(\text{ACAC})_3$ festzustellen (vgl. SONE [45]).

Sehr überraschend ist, daß das Spektrum des $\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ weitgehend konzentrationsunabhängig ist, was auf eine hohe Stabilität des Komplexes schließen läßt. Die Maxima im Remissionsspektrum sind etwas nach rot verschoben (vgl. Abb. 28 und 36 und Tab. 29).

In jüngster Zeit untersuchten SUBBANNA, RAO und BHATTACHARYA [46] diesen Oxalatokomplex. Sie nehmen auf Grund von spektralphotometrischen und Leitfähigkeitsmessungen an einer Mischung von 0,1 M Titan(III)-chlorid-Lösung und 0,1 M Oxalsäurelösung und an Hand der chemischen Reaktionen von Titan(IV)-Oxalsäure-Verbindungen an, daß in Lösung ein Komplex der Formel $H[TiOC_2O_4]$ vorliegt. Sie machen jedoch keine Angaben über die Handhabung der Lösungen (Ausschluß von Luftsauerstoff) und wie die Titan(III)-chlorid-Lösungen gewonnen wurden.

Ein sehr bemerkenswertes Kristallspektrum besitzt der von HARTMANN, SCHLÄFER und HANSEN [6] untersuchte Cäsium-Titan-Alaun. Von dieser Verbindung weiß man, daß die oktaedrische Anordnung der 6 Wassermoleküle in erster Sphäre trigonal verzerrt ist. Nach dem Jahn-Teller-Theorem wäre rhombische Symmetrie zu erwarten. SCHLÄFER [47] nimmt daher an, daß zwischen beiden Zuständen (rhombisch und trigonal) ein dynamisches Gleichgewicht herrscht (dynamischer Jahn-Teller-Effekt).

Abb. 38 zeigt das von HANSEN [48] übernommene Absorptionsspektrum des Cäsium-Titan-Alauns. Die Kurve wurde graphisch und rechnerisch mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfunktion in der Form

$$\lg \epsilon_0 - \lg \epsilon = \frac{4 \lg 2}{\beta} (\nu_0 - \nu)^2 \quad (10)$$

in ihre Komponenten zerlegt. β bedeutet dabei die Halbwertsbreite der Bande in cm^{-1} (vgl. JÖRGENSEN [49] und SIEBERT, LINHARD [50]).

Während das Absorptionsspektrum des Titan(III)-hexaquo-chlorids in wässriger Lösung die typische unsymmetrische Titanbande aufweist (vgl. HARTMANN, SCHLÄFER, HANSEN [5]), findet man im Remissionsspektrum zwei diskrete Maxima von ungefähr gleicher Intensität mit einem Abstand von 3300 cm^{-1} (vgl. Abb. 33 und Tab. 30). Eine Entscheidung, ob auch bei dieser Verbindung ein dynamischer Jahn-Teller-Effekt vorliegt, kann erst getroffen werden, wenn die kristallographische Struktur dieser Verbindung bekannt ist.

Bei dem Hexaquobromid liegen die Verhältnisse ähnlich. Bei ihm beträgt der Abstand der beiden Maxima 4600 cm^{-1} (vgl. Abb. 34 und Tab. 30).

Die Inflektion bei ca. $300 \text{ m}\mu$ im Remissionsspektrum des Hexaquo-chlorids kann eine stark nach rot verschobene Chlorionenbande sein (vgl. Abb. 33).

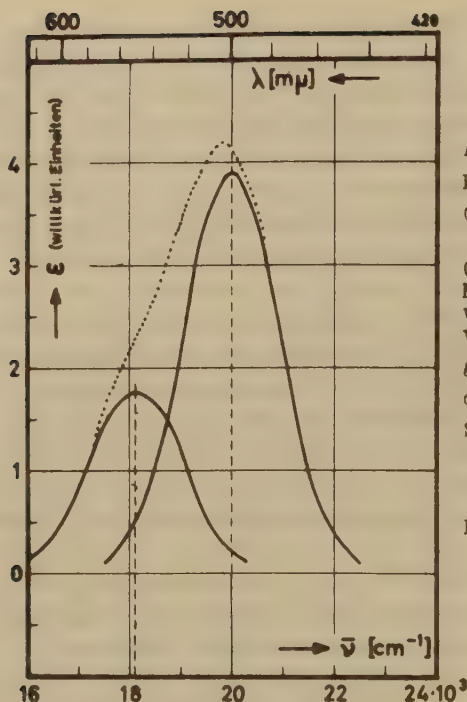


Abb. 38

Kristallspektrum von
Cäsium-Titan-Alaun

(übernommen von HANSEN [48],
Ordinate jedoch in linearem
Maßstab gezeichnet und mit
willkürlichen Zahlenwerten
versehen)

graphisch und rechnerisch in
die Komponenten zerlegt (vgl.
Seite 87 und Anmerk.)

$$\nu_1 = 500 \text{ m}\mu \quad (20000 \text{ cm}^{-1})$$

$$\nu_2 = 540 \text{ m}\mu \quad (18100 \text{ cm}^{-1})$$

$$\text{Halbwertsbreite } \beta = 2200 \text{ cm}^{-1}$$

Anmerkung zu Abbildung 38:

Um die Kurve in ihre beiden Komponenten zu zerlegen, wurde folgen-
dermaßen vorgegangen:

Da HARTMANN, SCHLÄFER und HANSEN [6] in Ordinateurichtung keine
Zahlenwerte angeben, wurde der 0-Punkt der Ordinate willkürlich
festgelegt. Das Maximum der Kurve erhielt nach HARTMANN und
SCHLÄFER [1] einen g -Wert von 4,2. Bei der Annahme, daß das Maxi-
mum der rechten Glockenkurve bei 20000 cm^{-1} liegt, erhält man nach
Gl. (10) die rechte Glockenkurve, wenn man eine Halbwertsbreite
von 2200 cm^{-1} voraussetzt. Durch Subtraktion dieser Kurve von der
von HARTMANN und Mitarb. [6] gefundenen - punktiert gezeichneten -
Kurve, erhält man die linke Teilkurve.

IV ZUSAMMENFASSUNG

=====

Es wurden fünf bisher nicht bekannte Verbindungen des dreiwertigen Titans beschrieben. Es sind dies $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ SBA}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 4 \text{ CHA}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 3 \text{ THF}$ und $\text{TiBr}_3 \cdot 4 \text{ IPA}$. Von den vier ersten wurden die Absorptions- und Remissionsspektren und von allen die magnetischen Eigenschaften angegeben.

Die schon bekannten Verbindungen $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$, $\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ RbCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Ti}(\text{ACAC})_3$ wurden ebenfalls magnetischen Messungen unterzogen. Dazu kommen die spektralphotometrischen Messungen von $\text{NH}_4[\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Absorption und Remission), $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ und $\text{TiCl}_3 \cdot 2 \text{ CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Remission) und $\text{Ti}(\text{ACAC})_3$ (Absorption).

Eine eindeutige Aussage über den Bau der neuen Substanzen konnte mit dem vorliegenden experimentellen Material nicht gemacht werden. Zur Diskussion stehen die beiden Möglichkeiten $[\text{Ti}(\text{Alkohol})_4]^{3+}$ und $[\text{Ti}(\text{Alkohol})_4\text{Cl}_2]^+$ bzw. $[\text{Ti}(\text{THF})_3\text{Cl}]^{2+}$ und $[\text{Ti}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$.

Die Absorptionsspektren von Ammonium-dioxalato-diaquatitanat(III) und Titan(III)-acetylacetonat besitzen, wie zu erwarten war, hohe Intensitäten. Die anderen Verbindungen zeigen die für Titan(III)-Komplexe typischen unsymmetrischen Banden im sichtbaren Spektralbereich mit Werten von 0,8 - 1,0 für $\lg \epsilon$.

Mit Ausnahme des Titan(III)-oxalats und der Cäsium- und Rubidiumdoppelsalze, die antiferromagnetisch sind, besitzen alle Verbindungen einen Magnetismus, der einem ungepaarten Elektron plus einem mehr oder weniger großen Bahnmomentbeitrag entspricht.

V LITERATUR

=====

- 1) H. HARTMANN, H.L. SCHLÄFER
Z. physikal. Chem. 197, 116 (1951)
- 2) A. STÄHLER
Ber. 37, 4405 (1904)
- 3) E. POLIDORI
Z. anorg. allg. Chem. 19, 306 (1899)
- 4) J. MEYER, H. MEISSNER
J. prakt. Chem. 143, 70 (1935)
- 5) H. HARTMANN, H.L. SCHLÄFER, K.H. HANSEN
Z. anorg. allg. Chem. 284, 153 (1956)
- 6) H. HARTMANN, H.L. SCHLÄFER, K.H. HANSEN
Z. anorg. allg. Chem. 289, 40 (1957)
- 7) P. EHRLICH, G. PIETZKA
Naturwiss. 40, 509 (1953)
- 8) P. EHRLICH, W. SIEBERT
Z. anorg. allg. Chem. 303, 96 (1960)
- 9) H.L. SCHLÄFER, W. SCHROEDER
noch unveröffentlicht
- 10) W. SCHROEDER
Diplomarbeit, Frankfurt/M., 1957
- 11) H.L. SCHLÄFER, R. GÖTZ
Z. anorg. allg. Chem. 309, 104 (1961)
- 12) S.K. DUTTA-KOY, A.S. CHAKRAVARTY, A. BOSE
Indian J. Phys. 33, 483 (1959)
- 13) G.J. SUTTON
Australian J. Chem. 12, 122 (1959)
- 14) M. ANTLE, A.W. LAUBENGAYER
J. Am. Soc. 77, 5250 (1955)
- 15) A. STÄHLER
Ber. 38, 2624 (1905)

- 16) B.N. CHAKRAVARTI
Naturwiss. 45, 286 (1958)
- 17) H. Ulich
Chem. Fabrik 4, 278 (1931)
- 18) K.H. HANSEN
Diplomarbeit, Frankfurt/M.
- 19) R. GÖTZ
Diplomarbeit, Frankfurt/M., 1959
- 20) H. HARTMANN, H.L. SCHLÄFER
Z. Naturforschg. 6a, 754 (1951)
- 21) W. KLEMM, E. KROSE
Z. anorg. allg. Chem. 252, 209 (1947)
- 22) C. YOUNG, W.C. SCHUMB
J. Am. Soc. 52, 4333 (1930)
- 23) W.C. SCHUMB, R.F. SUNDSTRÖM
J. Am. Soc. 55, 596 (1933)
- 24) H.L. SCHLÄFER, H.H. SCHMIDTKE
Z. physikal. Chem. N.F. 11, 297 (1957)
- 25) E. KURRAS
Naturwiss. 46, 171 (1959)
- 26) W. HERWIG, H.H. ZEISS
J. organ. Chem. 23, 1404 (1958)
- 27) G. BRAUER
Handbuch der präparativen anorganischen
Chemie, Stuttgart, 1954
- 28) O.C.M. DAVIS
J. Chem. Soc. 89 (II), 1575 (1906)
- 29) H. WÖLBLING
Z. anorg allg. Chem. 55, 281 (1907)
- 30) A. PFLUGMACHER, H.J. CARDUCK, M. ZUCKETTO
Naturwiss. 45, 490 (1958)
- 31) G. FOEX, C.J. GORTER, L.J. SMITS
Constantes Selectionnees, Band 7 von Tables de
constantes et donnees numerique, Paris, 1957
- 32) K.C. BUSCHBECK
Inaugural-Dissertation, Frankfurt/M.
- 33) B.N. FIGGIS, R.S. NYHOLM
J. Chem. Soc. 1958, 4190

- 34) L.C. JACKSON
Phil. Trans. Roy. Soc. A 224, 1 (1924)
- 35) A. DUVAND, A. PICCARD
Arch. Sci. phys. nat. [5] 2, 455 (1920)
- 36) LANDOLDT-BÖRNSTEIN
Physikalisch-chemische Tabellen, Atom- und
Molekularphysik, 4. Teil, Kristalle, 1955
- 37) C.M. FRENCH, D. HARRISON
J. Chem. Soc. 1953, 2538
- 38) A. SCHUSTER
Astrophysic. J. 21, 1 (1905)
- 39) P. KUBELKA, F. MUNK
Z. techn. Physik 12, 593 (1931)
- 40) G. KORTÜM, G. SCHREYER
Angew. Chem. 67, 694 (1955)
- 41) M. KOTANI
J. Phys. Soc. Japan 4, 293 (1949)
- 42) B.N. FIGGIS
Nature 182, 1568 (1958)
- 43) B.N. FIGGIS, J. LEWIS
The Magnetochemistry of Complex Compounds
in J. LEWIS, R.G. WILKINS, Modern Coordination
Chemistry, New York, London, 1960
- 44) P.W. SELWOOD
Magnetochemistry, New York, 1943
- 45) K. SONE
J. Am. Soc. 75, 5207 (1953)
- 46) V.V. SUBBANNA, G.S. RAO, A.K. BHATTACHARYA
J. Sci. Ind. Research (India) 18B, 127 (1959)
- 47) H.L. SCHLÄFER
noch unveröffentlicht
- 48) K.H. HANSEN
Inaugural-Dissertation, Frankfurt/M.
- 49) C.K. JÖRGENSEN
Acta Chemica Scand. 8, 1495 (1954)
- 50) H. SIEBERT, M. LINHARD
Z. physikal. Chem. N.F. 11, 318 (1957)

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Priv.-Doz. Dr. Hans Ludwig Schläfer, danke ich für die Erteilung des Themas dieser Arbeit und für sein reges Interesse an ihrem Fortgang.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. Hermann Hartmann danke ich für die Bereitstellung der Mittel des Instituts.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die Gewährung einer finanziellen Unterstützung danken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Th. Hahn vom Mineralogischen Institut der Universität Frankfurt am Main danke ich, daß er mir eine Apparatur zum Anfertigen der Scherrer-Debye-Aufnahmen überließ.

Herrn Dr. Kelker und seinen Mitarbeitern von den Farbwerken Hoechst AG. danke ich für die Durchführung einiger Analysen.

Lebenslauf

Am 4. März 1928 wurde ich als Sohn des Lehrers Friedrich Götz und seiner Ehefrau Maria, geb. Franz, in Dresden geboren.

Die Volksschule besuchte ich von Ostern 1934 bis Ostern 1938 in Griesbach, Kr. Aue im Erzgebirge, und in Chemnitz.

1938 wurde ich in die Oberrealschule auf dem Kaßberg in Chemnitz aufgenommen, die ich bis Februar 1945 besuchte. In diese Zeit fällt mein Dienst als Luftwaffenhelfer von Januar 1944 bis Februar 1945 in Chemnitz und in der Nähe von Leipzig.

Im März 1945 wurde ich zum Arbeitsdienst eingezogen. Von Anfang Mai bis Ende Juni 1945 war ich in britischer Kriegsgefangenschaft.

Meinen Schulbesuch setzte ich ab Oktober 1945 in Zwickau in Sachsen fort. An der dortigen Oberschule Mitte legte ich am 19. Juli 1947 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1948 immatrikulierte ich mich an der Hochschule Bamberg zum Studium der Chemie, das ich nach dem Wintersemester 1950/51 wegen finanzieller Schwierigkeiten abbrechen mußte. Aus dem gleichen Grunde war ich während dieses ersten Teils meines Studiums für drei Semester vom Studium beurlaubt. Nach einer Anstellung als Bibliothekar im Amerika-Haus Nürnberg begann ich zum Sommersemester 1952 erneut mit dem Chemiestudium an der Hochschule Bamberg.

Im Wintersemester 1952/53 und Sommersemester 1953 studierte ich an der Ohio Wesleyan University in Delaware, Ohio, USA. Ich belegte dort chemische, geschichtliche und politische Vorlesungen.

Nach der Rückkehr aus Amerika war ich an der Hochschule Bamberg und den Universitäten Erlangen und Frankfurt am Main immatrikuliert.

Die Diplomchemiker-Vorprüfung legte ich am 15. April 1955 in Bamberg und das Diplomchemiker-Hauptexamen am 25. November 1959 in Frankfurt am Main ab.

Unter Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Hans Ludwig Schläfer fertigte ich eine Diplomarbeit über das Thema "Komplexverbindungen des dreiwertigen Titans" an. Meine Dissertation ist eine Fortführung und Erweiterung dieser Untersuchungen.

